

Titre: Amélioration de la compressibilité d'une nouvelle poudre d'acier à outils pour l'amélioration de la résistance à l'usure à haute température de pièces automobiles
Title:

Auteur: Olivier Sioui-Latulippe
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Sioui-Latulippe, O. (2013). Amélioration de la compressibilité d'une nouvelle poudre d'acier à outils pour l'amélioration de la résistance à l'usure à haute température de pièces automobiles [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1200/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1200/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gilles L'Espérance
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

AMÉLIORATION DE LA COMPRESSIBILITÉ D'UNE NOUVELLE POUDRE
D'ACIER À OUTILS POUR L'AMÉLIORATION DE LA RÉSISTANCE À
L'USURE À HAUTE TEMPÉRATURE DE PIÈCES AUTOMOBILES

OLIVIER SIOUI-LATULIPPE

DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET DE GÉNIE INDUSTRIEL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AOÛT 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire est intitulé :

AMÉLIORATION DE LA COMPRESSIBILITÉ D'UNE NOUVELLE POUDRE
D'ACIER À OUTILS POUR L'AMÉLIORATION DE LA RÉSISTANCE À
L'USURE À HAUTE TEMPÉRATURE DE PIÈCES AUTOMOBILES

présenté par : SIOUI-LATULIPPE Olivier

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BAÏLON Jean-Paul, D.Sc.A., président

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BLAIS Carl, Ph.D., membre

DÉDICACE

« - *Do you have a theory ?*

- *I have plenty of theories.* »

Chris Carter

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Gilles L'Espérance de m'avoir donné l'opportunité de faire une maîtrise. Cette maîtrise m'a permis de découvrir le monde de la recherche; monde que j'ai appris à apprécier énormément. J'aimerais également le remercier pour l'énorme quantité de temps qu'il m'a consacré. J'aimerais finalement le remercier pour sa confiance, son honnêteté et toutes les choses qu'il m'a enseignées ... qu'elles soient en lien ou non avec la science. Gilles, ce fut un plaisir de travailler avec toi.

J'aimerais également remercier mes collègues de travail. Je ne sais vraiment pas de quoi aurait l'air mon mémoire sans l'influence importante qu'ils ont eue sur mon développement durant la maîtrise. Je ne suis pas la personne la plus bavarde, ce qui fait que ça ne paraît peut-être pas beaucoup, mais je vous apprécie tous beaucoup.

Je tiens à remercier spécialement Philippe Beaulieu pour tout le soutien qu'il m'a apporté durant la maîtrise. Évidemment nos projets ont quelques aspects majeurs en communs et il a été assez compréhensif et patient pour répondre à toutes les questions que j'avais par rapport à la poudre qu'il a développée.

Je veux également remercier spécialement Arslane Bouchemite et Philippe Beaulieu pour l'aide qu'ils m'ont offerte pour l'obtention des résultats de dernière minute.

Merci à ma conjointe Karine pour sa compréhension et son support inconditionnel ... et les moments de folie entre deux séances de rédaction.

Merci à mes parents, mes frères, mes amis et mes proches pour leur support et tous les bons moments passés ensemble.

RÉSUMÉ

Ce projet a pour objectif principal d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4 pour 1) en insérer de plus grandes quantités dans les mélanges ou pour 2) obtenir des pièces plus denses. L'hypothèse poursuivie est qu'améliorer la compressibilité de la poudre TS4 permettra d'obtenir des pièces avec de meilleures propriétés mécaniques (notamment la dureté à chaud et la résistance à l'usure).

La poudre TS4 est un acier à outils qui a été développé par Philippe Beaulieu [1]. Une pièce fabriquée à partir de la poudre TS4 a un coût de production (matières premières et procédé de mise en œuvre) relativement faible par rapport aux matériaux actuellement utilisés. De plus, Beaulieu a montré que les propriétés mécaniques du mélange conçu avec la poudre TS4 (le mélange LMO) sont meilleures ou similaires à celles d'un mélange industriel normalement utilisé pour l'application visée (siège de soupape).

La nouvelle poudre d'acier à outils TS4_{A7} ($935 \pm 51\text{HV}_{0.025}$) est le constituant du mélange industriel LMO qui limite le plus la densité des pièces produites avec ce mélange. Plusieurs techniques ont été testées dans ce travail pour tenter d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4_{A7}.

Un broyage à faible énergie avec un broyeur à boulets effectué sur la poudre TS4_{A7} n'a pas eu un effet significatif sur la densité à cru du mélange. La densité à cru du mélange est de $6.79 \pm 0.01\text{g/cm}^3$ tandis que celle du mélange contenant la poudre broyée est de $6.82 \pm 0.03\text{g/cm}^3$.

Un traitement thermique de type recuit a été développé et optimisé (HT45_{opt}) pour réduire la dureté de la poudre TS4_{A7} et en améliorer la compressibilité. La planification et l'analyse d'expériences a été utilisée pour déterminer le groupe de paramètres de recuit qui optimise la dureté de la poudre et la friabilité du gâteau après recuit. La durée du recuit et l'atmosphère de traitement thermique ont également été prises en compte. Le profil thermique étudié comporte 1) un premier plateau composé d'une température appelée T_1 et d'une durée appelée t_1 , 2) un taux de refroidissement contrôlé appelé Δ et 3) un second plateau composé d'une température appelée T_2 et d'une durée appelée t_2 . Les valeurs des paramètres du traitement thermique optimisé HT45_{opt} sont les suivantes: $T_1=1080^\circ\text{C}$, $t_1=1\text{h}$, $\Delta=300^\circ\text{C/h}$, $T_2=720^\circ\text{C}$, $t_2=2\text{h}$, atmosphère=argon. La microdureté de la poudre résultant de ce recuit est de $438\text{HV}_{0.025}$ avec un écart type de 22.

Des liens métallurgiques créés entre les particules lors du recuit font en sorte que la poudre libre se comporte comme un solide suite au recuit. Ce solide est appelé gâteau. Le gâteau a été broyé au broyeur à disques pour le transformer en poudre. Les observations ont montré que ce type de broyage ne permet pas de détruire tous les liens métallurgiques créés lors du recuit. Ainsi, suite au broyage, de petites particules ($10\mu\text{m}$) sont encore « accrochées » à des particules plus grossières ($50\mu\text{m}$). De plus, le broyage du gâteau augmente la dureté de la poudre. Après broyage à disques, la microdureté de la poudre est de $489\text{HV}_{0.025}$ avec un écart type de 18.

L'effet du recuit sur la compressibilité de mélanges composés de poudre Atomet 1001 et de poudre TS4_{A7} à l'état recuit ou atomisé a été mesuré. Les résultats ont montré que la densité à cru diminue linéairement lorsque la fraction massique de la poudre TS4_{A7} recuite augmente. La densité à cru du mélange contenant 20% m de poudre TS4_{A7} est passée de 6.79 à 7.00g/cm^3 lorsque de la poudre recuite a été utilisée. La courbe de tendance calculée avec les résultats a permis de conclure qu'il est possible d'insérer jusqu'à 33% m de poudre TS4_{A7} recuite pour obtenir une densité à cru similaire à celle obtenue avec un mélange contenant 20% m de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé. Il s'agit d'une augmentation de la teneur en poudre TS4_{A7} de 65% ($20 + 20 * 65\% = 33$).

L'effet du recuit sur la compressibilité de mélanges LMO a également été mesuré. La densité à cru des mélanges contenant 20% m de poudre TS4_{A7} est passée de 6.70 à 6.98g/cm^3 grâce à l'utilisation d'un recuit. La densité à cru du mélange contenant 40% m de poudre TS4_{A7} recuite (6.67g/cm^3) est similaire à celle du mélange qui contient 20% m de poudre TS4_{A7} atomisée (6.70g/cm^3).

La résistance à cru du mélange LMO augmente significativement lorsqu'il contient la poudre recuite. Ainsi, la résistance à cru passe de 13.6 MPa pour le mélange contenant la poudre atomisée à 18.9 , 23.3 et 18.2 MPa pour les mélanges contenant 20% m , 40% m et 75% m de poudre TS4_{A7} recuite respectivement. Cette amélioration de la résistance à cru est attribuable à la morphologie des poudres TS4_{A7} recuites. Le broyage du gâteau de recuit au broyeur à disques ne détruit pas tous les liens. Les petites particules satellites qui restent accrochées aux particules plus grossières peuvent servir de points d'ancrages améliorant ainsi la résistance à cru. L'amélioration de la résistance à cru à l'aide de ce mécanisme est cependant annulée par l'augmentation de la fraction volumique des porosités dans le cas du mélange $\text{LMO}_{75\text{HT}}$.

Le temps d'écoulement du mélange LMO n'est pas affecté par la poudre recuite. En effet, les mélanges contenant 20%_m de poudre atomisée et 20%_m de poudre recuite ont la même durée d'écoulement (31sec.). La durée d'écoulement, cependant, augmente lorsque la fraction massique de poudre recuite augmente. En effet, le temps d'écoulement passe de 31sec à 33sec et à 37sec pour les mélanges contenant 20%_m, 40%_m et 75%_m de poudre recuite respectivement. Ainsi, bien que la morphologie de la poudre recuite et broyée au broyeur à disques soit plus irrégulière que celle de la poudre atomisée, une fraction massique de 20%_m dans le mélange LMO n'est pas suffisante pour affecter l'écoulement du mélange. Cependant, plus la fraction massique de poudre recuite augmente, plus temps d'écoulement augmente.

Suite au frittage (1120°C, 20min, 8% H₂/92% N₂), le mélange LMO contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} recuite est plus dense que celui contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} atomisée (6.98 VS 6.83g/cm³). Le mélange LMO contenant 40%_m de poudre TS4_{A7} recuite, cependant, a une densité plus faible que celle du mélange 20%_m de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé (6.72 VS 6.83g/cm³). Le mélange LMO contenant 75%_m de poudre TS4_{A7} recuite a une densité de 6.20g/cm³. Malgré ces différences de densité, la dureté est très semblable pour tous les échantillons. En effet, la macrodureté apparente de l'échantillon contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé est de 65.3HRA. La macrodureté apparente des échantillons contenant la poudre recuite est de 65.6, 66.5 et 66.1HRA pour les échantillons contenant 20%_m, 40%_m et 75%_m de poudre TS4_{A7} recuite respectivement. Les particules TS4_{A7} frittées et atomisées ont une microdureté moyenne de 1014HV_{0.025} tandis que les particules TS4_{A7} recuites et frittées ont une microdureté moyenne de 923HV_{0.025}. Somme toute, la compressibilité de la poudre TS4 a été améliorée, mais cette amélioration n'a pas eu de répercussion majeure sur la macrodureté apparente des mélanges frittés.

L'effet du pourcentage de carbone de la poudre TS4 sur la compressibilité des mélanges LMO a été mesuré. Les poudres utilisées ainsi que leur pourcentage de carbone sont les suivants : TS4_{A7} – 3.66%C, TS4_{C2.70} – 2.70%C, TS4_{C1.51} – 1.51%C, TS4_{C0.78} – 0.78%C. Les mélanges conçus pour l'étude du pourcentage de carbone contiennent tous 40%_m de poudres TS4 à bas carbone. De plus, toutes ces poudres ont été recuites. La densité à cru du mélange LMO contenant 40%_m de poudre TS4_{A7} recuite est de 6.67g/cm³ alors que la densité à cru des mélanges LMO contenant 40%_m de poudre TS4_{C2.70}, TS4_{C1.51} et TS4_{C0.78} est de 6.90g/cm³, 6.93g/cm³ et 6.87g/cm³ respectivement. Ces résultats montrent que la densité à cru augmente

lorsque le pourcentage de carbone diminue, sauf pour le mélange contenant la poudre TS4_{C0.78} puisque cette poudre contient beaucoup de porosités internes qui font en sorte que sa densité apparente est faible par rapport à celle des autres poudres à bas carbone (2.81 VS 3.44 et 4.02g/cm³).

La densité du mélange LMO_{40C2.70} reste la même suite au frittage tandis que la densité des mélanges LMO_{40C1.51} (de 6.93 à 6.86 g/cm³) et LMO_{40C0.78} (de 6.87 à 6.76g/cm³) diminue suite au frittage. La couche d'oxyde autour des poudres TS4_{C1.51} et TS4_{C0.78} empêche un frittage adéquat ce qui explique, au moins en partie, la réduction de la densité. La macrodureté apparente du mélange contenant la poudre TS4_{C2.70} est la plus élevée (67.4HRA) alors que celle des deux autres sont les plus basses (64.5 et 63.5 HRA). La microdureté des particules TS4_{C2.70} dans le mélange LMO est de 962HV_{0.025}. Elle est de 895HV_{0.025} pour la poudre TS4_{C1.51} et de 832HV_{0.025} pour la poudre TS4_{C0.78}.

ABSTRACT

The general objective of this project is to improve the compressibility of the TS4 powder to 1) increase the amount of TS4_{A7} powder in the mixes or to 2) increase the density of the parts. Improving the compressibility of the TS4 powder should increase the most important mechanical properties of the parts for the aimed application (hot hardness and wear resistance).

The TS4 powder is a tool steel that Philippe Beaulieu [1] developed for his Ph.D.. Parts made with this powder help to reduce production costs (raw materials and process) in comparison with competitors materials. Furthermore, Beaulieu showed that the mechanical properties of the parts made with the mix he conceived specifically for the TS4 powder (LMO mix) are better or similar to those of mixes currently used for the same application (valve seat inserts - VSI).

The tool steel powder TS4_{A7} ($935 \pm 51\text{HV}_{0.025}$) is the constituent of the LMO mix that limits the density of parts. Many techniques were investigated to improve the compressibility of the TS4_{A7} powder.

The TS4_{A7} was milled with a low energy ball mill prior to mixing and compacting the powder. This milling step did not have a significant effect on the green density of the mix. The green density obtained for the mix containing the as-atomized TS4_{A7} powder was $6.79 \pm 0.01\text{g/cm}^3$ while that of the mix containing the milled powder was $6.82 \pm 0.03\text{g/cm}^3$.

An annealing heat treatment was developed and optimized (HT45_{opt}) in order to reduce the hardness of the TS4_{A7} particles and thus increase their compressibility. Designs of experiments were carried out to determine the group of annealing parameters that optimizes the hardness and the friability of the cake after annealing. The duration of the heat treatment and the nature of the protective gas were also taken into account. The thermal profile consists of 1) a first dwell at temperature T_1 and a dwelling time of t_1 , 2) a controlled cooling rate named Δ and 3) a second dwell at temperature T_2 and a dwelling time of t_2 . The values of the parameters of the optimized heat treatment are as follow: $T_1=1080^\circ\text{C}$, $t_1=1\text{h}$, $\Delta=300^\circ\text{C/h}$, $T_2=720^\circ\text{C}$, $t_2=2\text{h}$, atmosphere=argon. The microhardness of the annealed powder is $438\text{HV}_{0.025}$ with a standard deviation of 22.

Metallurgical bonds are created between the particles during annealing. These bonds are strong enough to make the particles act like a solid. This solid is called a cake. The cake was milled with a disk mill to transform the cake back into a powder. Observations showed that this milling technique does not eliminate all the bonds created during annealing. Thus, small particles (10 μ m) are still bonded to the coarser particles (50 μ m) after milling the cake. Furthermore, milling the cake increases the hardness of the annealed powder. After milling the powder cake, the microhardness of the powder is 489HV_{0.025} with a standard deviation of 18.

The effect of annealing on the compressibility of mixes containing Atomet 1001 and TS4_{A7} powders was investigated. The results showed that the green density decreases linearly when the amount of TS4_{A7} powder in the mixes increases. The green density of the mix containing 20%*m* of TS4_{A7} powder increased from 6.79 to 7.00g/cm³ using the annealed powder. It was determined that it is possible to insert 33%*m* of TS4_{A7} annealed powder in the mix and obtain a green density similar to that of the mix containing 20%*m* TS4_{A7} as-atomized powder. This is a 65% increase of the TS4_{A7} powder content in the mix (20+20*65%=33).

The effect of annealing on the LMO mix was also investigated. The green density of mixes containing 20%*m* TS4_{A7} powder increased from 6.70 to 6.98g/cm³ using the annealed powder instead of the as-atomized powder. The green density of the mix containing 40%*m* TS4_{A7} annealed powder was not significantly smaller than that of the mix containing 20%*m* as-atomized powder (6.67g/cm³).

The green resistance increases significantly when using the annealed powder. It increases from 13.6MPa to 18.8, 23.3, 18.2 MPa for the mixes containing 20%*m*, 40%*m* and 75%*m* TS4_{A7} annealed powder respectively.

The flow of the LMO mix is not significantly affected by the annealed powder. The two mixes containing 20%*m* TS4_{A7} powder (as-atomized and annealed) show very similar flowing times (31sec). The flow, however, increases when the amount of TS4_{A7} powder in the mix increases. Effectively, the flow time increases from 31sec to 33sec and to 37sec for the mixes containing 20%*m*, 40%*m* and 75%*m* annealed powder.

After sintering (1120°C, 20min, 8%H₂/92%N₂), the LMO mix containing 20%_m TS4_{A7} annealed powder has a larger density than that of the mix containing 20%_m TS4_{A7} as-atomized powder (6.98 VS 6.83g/cm³). The density of the mix containing 40%_m TS4_{A7} annealed powder, however, is smaller (6.72g/cm³). Finally, the density of the LMO mix containing 75%_m of TS4_{A7} annealed powder is 6.20g/cm³. Despite these results, the apparent hardness of the sintered samples is very similar for all the mixes. Effectively, the apparent hardness of the sample containing 20%_m TS4_{A7} as-atomized is 65.3HRA while the apparent hardness of the samples containing the annealed powder is 65.6, 66.5 and 66.1HRA for 20%_m, 40%_m and 75%_m annealed powder respectively. The microhardness of the TS4_{A7} as-atomized and sintered particles in the sintered sample is 1014HV_{0.025} while that of the TS4_{A7} annealed and sintered particles is 923HV_{0.025}.

The effect of carbon content of the TS4 powder on the compressibility was also investigated. The powders used for this investigation and their carbon content are as follow: TS4_{A7} – 3.66%C, TS4_{C2.70} – 2.70%C, TS4_{C1.51} – 1.51%C, TS4_{C0.78} – 0.78%C. All the powders were annealed and all the LMO mixes produced with these powders contain 40%_m of TS4 powder. The results show that the green density increases when the carbon content decreases except for the mix containing the TS4_{C0.78} because that powder has a large amount of internal porosities. These internal porosities decrease the apparent density of that powder compared to that of the other low carbon TS4 powders (2.81 VS 3.44 and 4.02g/cm³). The green density of the mix with the TS4_{A7} annealed powder is 6.67g/cm³ while the green density of the mixes with the TS4_{C2.70}, TS4_{C1.51} and TS4_{C0.78} powders is 6.90, 6.93 and 6.87g/cm³ respectively. The density of the mix containing the TS4_{C2.70} powder does not change after sintering while the density of the two other mixes decreases after sintering (from 6.93 to 6.86 g/cm³ for LMO_{40C1.51} and from 6.87 to 6.76g/cm³ for LMO_{40C0.78}). An oxide layer surrounding the TS4_{C1.51} and TS4_{C0.78} particles prevented an adequate sintering of the mixes containing these powders. The apparent hardness of the sintered sample containing the TS4_{C2.70} powder is the largest (67.4HRA) while that of the two others are the smallest. The microhardness of the TS4_{C2.70} particles in the LMO mix is 962HV_{0.025}.

To conclude, the compressibility of the TS4 powder was increased, but this increase did not have a significant effect on the apparent hardness of the sintered samples produced with the LMO mixes.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES	XVIII
LISTE DES ANNEXES	XXIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Aciers à outils corroyés	3
1.1.1 Stabilité de l'austénite	5
1.1.2 Carbures alliés	7
1.1.3 Trempeabilité	10
1.1.4 Traitements thermiques	11
1.1.5 Résumé acier à outils.....	16
1.2 Métallurgie des poudres	17
1.2.1 Production de poudre métallique.....	17
1.2.2 Recuit et compressibilité des poudres métalliques.....	20
1.2.3 Le frittage	23
1.2.4 Comparaison métallurgie des poudres / métallurgie traditionnelle.....	27
1.3 Poudre TS4.....	29
CHAPITRE 2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES.....	34

2.1	Méthodes en lien avec la métallurgie des poudres	34
2.1.1	Mesure de la distribution granulométrique des poudres	34
2.1.2	Broyage à disques.....	34
2.1.3	Broyage à boulets à faible énergie	35
2.1.4	Mélange des poudres	36
2.1.5	Mesure de l'écoulement et de la densité apparente.....	36
2.1.6	Mesure de densités (à cru et de pièces frittées).....	36
2.2	Diffraction des rayons X (XRD)	36
2.3	Microscopie	37
2.3.1	Microscopie optique.....	37
2.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
2.3.3	Spectrométrie des rayons X en sélection d'énergie (EDS)	38
2.3.4	Analyse d'images	39
2.4	Mesure de macrodureté	39
2.5	Mesure de microdureté.....	39
2.6	Mesure de la friabilité du gâteau	41
CHAPITRE 3	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	43
3.1	Traitement thermique de recuit	43
3.1.1	Planification d'expériences et analyse statistique des résultats	44
3.1.2	Microstructure typique de la poudre TS4 _{A7} recuite sous argon (HT45 _{opt}).....	52
3.1.3	Effet de l'atmosphère de recuit sur la microstructure et la microdureté de la poudre TS4 _{A7}	57
3.1.4	Discussion sur la caractérisation microstructurale de la poudre TS4 _{A7} recuite	62
3.1.5	Évolution de la microstructure lors du recuit HT45 _{opt} et effet des paramètres de recuit sur la microstructure.....	66

3.1.6	Données sur le recuit HT45 _{opt}	71
3.2	Broyage du gâteau après recuit	74
3.3	Microstructure et propriétés des poudres TS4 recuites à bas carbone	77
3.4	Microdureté des poudres TS4 utilisées pour ce projet	87
3.5	Amélioration de la compressibilité de mélanges contenant de la poudre TS4 _{A7} et de la poudre Atomet 1001	90
3.5.1	Effet du broyage à boulets à faible énergie (MPbs)	90
3.5.2	Effet du recuit HT45 _{opt} sur la compressibilité de mélanges contenant de la poudre TS4 _{A7} et de la poudre Atomet 1001	93
3.5.3	Effet du pourcentage de carbone de la poudre TS4 sur la compressibilité de mélanges contenant de la poudre TS4 et de la poudre Atomet 1001	98
3.6	Écoulement et densité à cru des mélanges industriels LMO	100
3.7	Densité, macrodureté apparente et microstructure des mélanges industriels LMO frittés	103
3.7.1	Densité des mélanges LMO contenant la poudre TS4 _{A7} recuite	104
3.7.2	Densité des mélanges LMO contenant la poudre TS4 à bas carbone	105
3.7.3	Macrodureté apparente des échantillons frittés et revenus LMO et microdureté des particule TS4 dans ces mélanges	106
3.7.4	Microstructure des particules TS4 dans les mélanges LMO frittés et revenus	110
3.8	Résumé de la section 3	114
CHAPITRE 4	DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS	120
BIBLIOGRAPHIE	125
ANNEXES	129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Aperçu de différents types d'acier (donnés tirées de [4])	4
Tableau 1.2: Composition de la poudre TS4 et comparaison avec autres aciers à outils [5]	5
Tableau 1.3: Éléments d'alliage les plus fréquents dans les aciers à outils (inspiré de [5])	5
Tableau 1.4: Différentes stoechiométries de carbures alliés [8]	9
Tableau 1.5: Évolution de la composition chimique de la matrice de deux aciers à outil lors de l'austénitisation [5].....	14
Tableau 1.6: Comparaison de l'atomisation à l'eau avec l'atomisation au gaz [20][23].....	20
Tableau 1.7: Propriétés de l'acier S5 à l'état recuit et à l'état austénitisé - trempé - revenu [28]..	22
Tableau 1.8: Mécanismes de déplacement des atomes lors du frittage [31]	26
Tableau 1.9: Aciers à outils en MP plus fortement alliés [5]	28
Tableau 1.10 : Composition chimique de la poudre TS4 _{A7} utilisée pour ce projet	29
Tableau 1.11: Principales caractéristiques des phases de la poudre TS4 _{A7} après atomisation [1].	30
Tableau 1.12: Caractéristiques des phases constituant la poudre TS4 _{A7} à l'intérieur du mélange qui a été fritté et revenu [1]	32
Tableau 2.1: Tailles d'empreintes estimées à partir de l'Équation 2-2.	41
Tableau 2.2: Séquence des essais pour les tests de friabilité	42
Tableau 3.1: Facteurs et résultats expérimentaux du premier plan d'expériences	46
Tableau 3.2: Facteurs et résultats expérimentaux du deuxième plan d'expériences	48
Tableau 3.3: Paramètres et résultats des quatre recuits supplémentaires représentés par un point blanc dans la Figure 3-5. L'atmosphère de ces recuits est l'argon.	51
Tableau 3.4: Recuits HT45 modifiés. HT73 → refroidissement lent, HT63→ sans second plateau. Sous argon.	52
Tableau 3.5: Ratios d'intensités calculés avec les analyses EDS mesurées sur les constituants microstructuraux de la poudre TS4 _{A7} HT45 argon	54

Tableau 3.6: Propriétés des phases de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 _{opt} sous argon. L'élément qui constitue principalement la phase est souligné.....	54
Tableau 3.7: Ratios d'intensités calculés avec les analyses EDS mesurées sur les constituants microstructuraux de la poudre TS4 _{A7} HT45 azote	59
Tableau 3.8: Propriétés des phases de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 sous azote.....	59
Tableau 3.9: Comparaison de la fraction volumique des phases dans la poudre TS4 _{A7} après recuit sous argon et sous azote	65
Tableau 3.10: Paramètres des recuits conçus pour mettre en relief leur effet sur la microstructure de la poudre TS4A7 recuite sous argon	68
Tableau 3.11 : Effet des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre TS4A7 comparativement à la microstructure résultant du recuit HT45 _{opt}	71
Tableau 3.12: Composition chimique avant et après recuit HT45 _{opt}	72
Tableau 3.13: Séquence de distances séparant les disques pour les essais de broyage du gâteau au broyeur à disques.....	74
Tableau 3.14: Composition chimique des poudres TS4 contenant un plus faible %C	78
Tableau 3.15: Fraction volumique des carbures en fonction du %C de la poudre TS4	78
Tableau 3.16: Ratios d'intensités calculés avec les spectres EDS de la poudre TS4 _{C2.70} HT45 Ar	82
Tableau 3.17: Ratios d'intensités calculés avec les spectres EDS de la poudre TS4 _{C1.51} HT45 Ar	83
Tableau 3.18: Ratios d'intensités calculés avec les spectres EDS de la poudre TS4 _{C0.78} HT45 Ar	84
Tableau 3.19: Microdureté des poudres TS4 utilisées pour ce projet. B.D.= broyage à disques...	88
Tableau 3.20: Mélanges produits pour étudier l'effet du recuit HT45 _{opt} sur la compressibilité....	94
Tableau 3.21: Mélanges d'inspiration LMO préparé dans le cadre de ce projet. Les quantités non spécifiées sont exactement les mêmes que celles qui ont été utilisées par Beaulieu [1].....	100

Tableau 3.22: Tableau récapitulatif des caractéristiques microstructurales des poudres TS4 _{A7} recuites sous argon et sous azote.....	119
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Aperçu des différentes catégories de matériaux (inspiré de [3]).....	3
Figure 1-2: Effet d'éléments d'alliage sur le domaine de l'austénite [5]	6
Figure 1-3: Dureté Knoop de certains carbures alliés [8]	7
Figure 1-4: Dureté générale des différents types de carbure [5]	9
Figure 1-5: Effet des éléments d'alliage sur la trempabilité [5]	11
Figure 1-6: Pourcentages volumiques des carbures MC et M_6C en fonction de $T_{\text{austénitisation}}$ [5] ...	13
Figure 1-7: Effet de la température et du temps de revenu sur la dureté d'un acier M2 [5].....	15
Figure 1-8: Effet de la dureté sur la densité à plusieurs pressions de compaction [20]	21
Figure 1-9: Densité relative en fonction de la pression de compaction normalisée avec la limite d'élasticité pour 4 matériaux [20]	22
Figure 1-10: Étapes lors du frittage.....	24
Figure 1-11: Disque et rayons de courbure	25
Figure 1-12: Exemple pour comprendre l'Équation 1-2	25
Figure 1-13: Modèle de frittage comportant deux particules; (a) sans densification, (b) avec densification; a = rayon de la particule, r = rayon de courbure du cou, x = rayon du cou	26
Figure 1-14: Micrographie optique d'un échantillon fritté et revenu. BI= bainite inférieure, BS= bainite supérieure, M= martensite, PF= perlite fine. A : fort grossissement, B : faible grossissement [1]	31
Figure 1-15: Microstructure typique de la poudre TS4 _{A7} dans un échantillon fritté et revenu	33
Figure 1-16: Région pauvre en carbures M_7C_3 dans un échantillon fritté	33
Figure 2-1: A) Broyeur à disques et concasseur; B) Concasseeur vu de haut; C) Broyeur à disques; D) Disques pour broyer	35
Figure 2-2: A) Tambour du broyeur à boulets à faible énergie; B) Boulets	35
Figure 2-3: Distance minimale entre deux empreintes ou entre une empreinte et le bord de l'échantillon [40].....	40

Figure 3-1: Schéma du traitement thermique de recuit	44
Figure 3-2: Diagrammes de Pareto pour le premier plan d'expériences. Gauche = Microdureté, Droite = Indice de friabilité	47
Figure 3-3: Diagrammes de Pareto pour le deuxième plan d'expériences Gauche = Microdureté, Droite = Indice de friabilité	49
Figure 3-4: Microdureté en fonction de l'indice de friabilité pour le second plan d'expériences ..	49
Figure 3-5: Graphique des réponses friabilité (gauche) et microdureté (droite) telles que modélisées avec l'analyse statistique des résultats du 2 ^e plan d'expériences ($t_2=2h$, $\Delta T=300^\circ C/h$)	50
Figure 3-6: Microstructure typique de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 _{opt} sous argon.	53
Figure 3-7: Microstructure typique de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 _{opt} sous argon	53
Figure 3-8: Résultat de l'analyse d'images pour estimer le %v des phase de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 _{opt} sous argon	54
Figure 3-9: Spectre XRD de la poudre TS4 _{A7} après recuit HT45 _{opt} dans l'argon (haut) et références (bas)	55
Figure 3-10: Spectre EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4 _{A7} après recuit HT45 _{opt} sous argon	56
Figure 3-11: Microstructure typique de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 sous azote.	58
Figure 3-12: Microstructure typique de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 _{opt} sous azote.....	58
Figure 3-13: Résultat de l'analyse d'image pour estimer le pourcentage volumique des phase de la poudre TS4 _{A7} suite au recuit HT45 sous azote.....	59
Figure 3-14: Spectre XRD de la poudre TS4 _{A7} après recuit HT45 dans l'azote (haut) et références (bas)	60
Figure 3-15: Spectre EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4 _{A7} après recuit HT45 sous azote	61
Figure 3-16: Fins précipités (50 nm) dans le réseau de ferrite de la poudre TS4 _{A7} HT45 Ar.....	62
Figure 3-17: Fins précipités dans le réseau de ferrite de la poudre TS4 _{A7} recuite sous azote	62

Figure 3-18: Ratios d'intensités pour les carbures M_8C_7 dans les particules $TS4_{A7}$ recuites sous argon et $M_8(C,N)_7$ dans les particules recuites sous azote.	63
Figure 3-19 : Comparaison des spectres XRD pour la poudre $TS4_{A7}$ recuite sous argon (noir) et sous azote (gris).....	65
Figure 3-20: Moment des trempes lors du recuit $HT45_{opt}$ sous argon pour étudier l'évolution de la microstructure de la poudre $TS4_{A7}$	66
Figure 3-21: Microstructures trempées de la poudre $TS4_{A7}$ lors du recuit $HT45_{opt}$ sous argon	67
Figure 3-22: Effet des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre $TS4_{A7}$ comparativement au recuit $HT45_{opt}$. Ces recuits ont tous été exécutés sous argon.	70
Figure 3-23: Poudre à l'état atomisé et gâteau obtenu lors du recuit.....	72
Figure 3-24: Profils thermiques typiques à l'intérieur du four lors de recuits $HT45_{opt}$	73
Figure 3-25: Densité apparente, écoulement et distribution granulométrique de la poudre $TS4_{A7}$ recuite et broyées au broyeur à disques (B.D.)	75
Figure 3-26: Comparaison de la morphologie de la poudre $TS4_{A7}$ atomisée avec celle obtenue après recuit et broyage à disques (essai #3)	76
Figure 3-27: Agglomérat de particules qui n'a pas été détruit lors du broyage à disques (essai #2)	77
Figure 3-28: Microstructure des poudres TS4 bas carbone. ATTENTION: le grossissement des micrographies pour la poudre $TS4C0.78$ est plus faible que pour les autres micrographies .	80
Figure 3-29 : Microstructure de la poudre $TS4C2.70$ recuite ($HT45_{opt}$ Ar).....	81
Figure 3-30: Spectres EDS des constituants microstructuraux de la poudre $TS4C2.70$ $HT45$ Ar....	82
Figure 3-31: Spectres EDS des constituants microstructuraux de la poudre $TS4C1.51$ $HT45$ Ar....	83
Figure 3-32: Spectres EDS des constituants microstructuraux de la poudre $TS4C0.78$ $HT45$ Ar....	84
Figure 3-33: Ratios d'intensités des éléments d'alliage dans la matrice des poudres TS4 après le recuit $HT45$ sous argon. Total = %W M_α + %Mo L_α + %V k_α + %Cr k_α	85
Figure 3-34: Densité apparente et écoulement des poudres TS4 bas carbone à l'état atomisé.....	86

Figure 3-35: Porosités de la poudre TS4 _{C0.78} recuite comparativement aux porosités de la poudre TS4 _{C2.70}	86
Figure 3-36: Distribution granulométrique des poudres TS4 à bas carbone recuites	87
Figure 3-37: Microdureté des poudres TS4 utilisées pour ce projet. B.D. = Broyage à Disques ..	88
Figure 3-38: Microdureté des poudres TS4 atomisées et recuite sous argon en fonction de la teneur en carbone	89
Figure 3-39: Effet du broyage à boulets à faible énergie (MPbs) sur la densité apparente et l'écoulement de la poudre TS4 _{A7}	91
Figure 3-40: Effet du broyage à boulets à faible énergie (MPbs) sur la distribution granulométrique de la poudre TS4 _{A7}	92
Figure 3-41: Morphologie des particules TS4 _{A7} suite au broyage à boulet à faible énergie. A) état atomisée, B) après 3h de broyage, C) après 6h de broyage	92
Figure 3-42: Densité à cru d'un mélange contenant 20% _m de poudre TS4 _{A7} Mpbs 3h + 80% _m Atomet 1001 en comparaison avec celle d'un mélange contenant 20% _m de poudre TS4 _{A7} à l'état atomisé et 80% _m de Atomet 1001 et en comparaison avec celle de la poudre Atomet 1001	93
Figure 3-43: Densité apparente et écoulement des mélanges contenant de l'Atomet 1001 et de la poudre TS4 _{A7} recuite et non recuite	94
Figure 3-44: Densité à cru et écoulement des mélanges Atomet1001 + TS4 _{A7} recuite sous argon comparés à la loi des mélanges	95
Figure 3-45: Densité à cru en fonction du pourcentage de TS4 _{A7} (60TSI). Les cercles représentent les mélanges contenant la poudres TS4 _{A7} recuite (HT45 _{opt}) et le carré représente le mélange contenant la poudre TS4 _{A7} à l'état atomisé.....	95
Figure 3-46 : Courbes de compressibilité pour les mélanges constitués de Atomet 1001 et TS4 _{A7} recuite et non recuite.	96
Figure 3-47: Écoulement de mélanges contenant de l'Atomet 1001 et 40% _m de TS4 _{CX} recuite. Le mélange contenant 20% _m de poudre TS4 _{A7} à l'état atomisé et de l'Atomet 1001 est également inséré à titre de référence.	98

Figure 3-48: Effet du pourcentage de carbone des poudres TS4 sur la compressibilité de mélanges principalement constitués de 40% m de poudre TS4 et d'Atomet 1001.....	99
Figure 3-49: Écoulement des mélanges LMO contenant de la poudre TS4 _{A7}	101
Figure 3-50: Densité à cru des mélanges LMO pressés à 60 TSI	102
Figure 3-51: Résistance à cru des mélanges LMO contenant de la poudre TS4 _{A7} pressés à 60TSI	102
Figure 3-52: Densité après frittage et revenu, et densité à cru des mélanges LMO.....	103
Figure 3-53: Densification suite frittage d'échantillons LMO sélectionnés en fonction de la densité à cru.....	104
Figure 3-54: Microstructure des mélanges LMO _{40C1.51} et LMO _{40C0.78} et oxydes entourant une particule TS4 _{C1.51} dans le mélange LMO _{40C1.51} après frittage et revenu.....	105
Figure 3-55: Macroducté apparente des mélanges LMO frittés et revenus et microducté des particules TS4 à l'intérieur de ces mélanges.....	107
Figure 3-56: Microstructures des mélanges LMO ₂₀ et LMO _{20HT} frittés et revenus	108
Figure 3-57: Microstructures des mélanges LMO ₂₀ et LMO _{40HT} frittés et revenus	108
Figure 3-58: Microstructures des mélanges LMO ₂₀ et LMO _{75HT} frittés et revenus	108
Figure 3-59: Microstructures des mélanges LMO ₂₀ et LMO _{40C2.70}	109
Figure 3-60: Dureté apparente normalisée par la densité d'échantillons LMO _{XXHT} frittés et revenus	110
Figure 3-61: Microstructure des particules TS4 dans les échantillons LMO sélectionnés	111
Figure 3-62: Carbonitrides alliés dans les particules TS4 des échantillons LMO ₂₀ et LMO _{20HT}	112
Figure 3-63: Microstructure de la poudre TS4 _{C2.70} à fort grossissement dans l'échantillon LMO _{40C2.70} fritté et revenu	113

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – Analyse de la variance du 1 ^{er} plan d’expériences	129
ANNEXE 2 – Analyse de la variance du 2 ^e plan d’expériences	130
ANNEXE 3 – Comparaison de la microstructure de la poudre TS4A7 recuite sous argon et sous azote (recuit HT45opt)	131
ANNEXE 4 – Diagramme d’Ellingham pour le recuit HT45opt et le premier plateau à 1080°C	132

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres est un procédé de fabrication de pièces métalliques unique et d'une grande versatilité. Ce procédé permet à l'ingénieur de créer de nouveaux alliages et de bien contrôler la microstructure des pièces fabriquées.

L'utilisation de la métallurgie des poudres pour fabriquer une pièce est souvent justifiée par l'avantage économique qu'elle procure par rapport aux autres procédés de production. Fabriquer une pièce par métallurgie des poudres consomme moins d'énergie, génère moins de gaspillage et diminue la quantité d'étapes nécessaires pour obtenir la pièce. L'obtention d'un avantage économique dépend toutefois de la quantité de pièces qui seront produites pour amortir le coût des outils nécessaires pour la fabrication des pièces.

Federal Mogul, partenaire industriel dans le cadre de ce projet, produit des sièges de soupape par métallurgie des poudres. Dans un moteur d'automobile, le siège de soupape (valve seat insert) est situé dans la chambre de combustion, entre la culasse (cylinder head) et la soupape (valve) (voir schéma à la page suivante). Conjointement avec la soupape, le siège de soupape scelle la chambre de combustion par rapport aux orifices d'admission et d'échappement (intake and exhaust ports). De plus, le siège de soupape protège physiquement la culasse de la soupape lorsque le piston comprime le gaz dans la chambre de combustion. Il va sans dire que le siège de soupape est exposé à une température de fonction élevée. Il doit donc avoir : une bonne stabilité à haute température, une résistance à l'usure élevée, une résistance à l'écrasement radial élevée, une dureté à chaud élevée et un coefficient d'expansion thermique faible [2].

Beaulieu [1] a développé un nouvel acier à outils (TS4) ainsi qu'un nouveau mélange de poudres (LMO) contenant le nouvel acier à outils. Les coûts de production de sièges de soupapes associés à ce nouveau mélange sont plus faibles que ceux reliés au matériau présentement utilisé pour la même application. De plus, les propriétés mécaniques de ce nouveau mélange sont similaires ou supérieures à celles du matériau déjà utilisé. Le nouveau mélange contenant la poudre TS4 est utilisé industriellement par Federal Mogul et est offert à plusieurs de leurs clients.

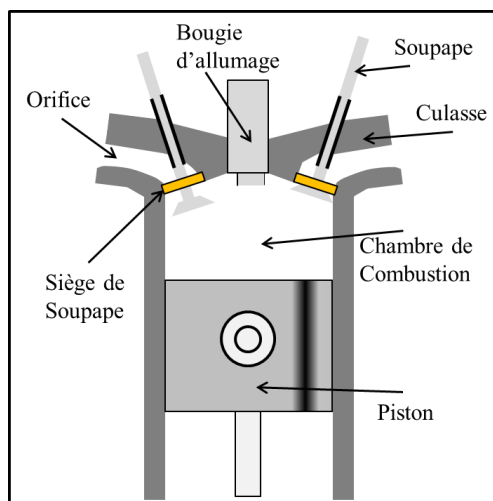


Figure 0: Schéma et positions des pièces importantes d'une chambre à combustion de voiture automobile. Le siège de soupape est en orange.

Seulement 20% du mélange développé par Beaulieu est composé de la nouvelle poudre TS4. La fraction massique de poudre TS4 dans le mélange est limitée puisque cette poudre, à l'état atomisé, limite grandement la compressibilité du mélange. Ainsi, l'objectif de ce travail est d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4 dans le but 1) d'augmenter la densité des pièces ou 2) d'augmenter la fraction massique de poudre TS4 dans les pièces pour une même pression de compaction.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre est une revue de la littérature des champs pertinents à ce travail de recherche. Le premier sujet abordé dans la revue de littérature est les aciers à outils fortement alliés. Le deuxième sujet abordé est la métallurgie des poudres et le dernier est la nouvelle poudre TS4. Le deuxième chapitre présente les démarches expérimentales utilisées pour obtenir les résultats présentés dans ce texte. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus. Premièrement, l'effet d'un broyage à boulets à faible énergie sur la compressibilité de mélanges est présenté. Deuxièmement, le développement d'un traitement thermique de type recuit pour la poudre TS4 est détaillé. Troisièmement, l'effet du pourcentage de carbone de la poudre TS4 sur la compressibilité est exposé. Finalement pour le chapitre 3, des mélanges LMO dans lesquels la poudre TS4 atomisée a été remplacée par de la poudre TS4 recuite ont été pressés, frittés et revenus. Les résultats obtenus par rapport à la compressibilité et à la dureté apparente des échantillons sont présentés. Le texte est complété avec une discussion générale et d'une conclusion.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente les connaissances scientifiques relatives au projet de maîtrise. Cette revue de littérature permet de comprendre la position qu'occupe le projet de maîtrise dans le monde scientifique. Dans la section qui suit, les éléments les plus pertinents au projet de maîtrise en lien avec les aciers à outils et la métallurgie des poudres seront brièvement présentés.

1.1 Aciers à outils corroyés

Les matériaux peuvent être divisés en plusieurs familles. La Figure 1-1 montre que les aciers à outils sont une sous-famille des alliages ferreux. Le Tableau 1.1, présente la composition chimique abrégée et quelques propriétés mécaniques d'alliages ferreux typiques. Le tableau montre que les aciers à outils se distinguent des autres alliages ferreux principalement par leur teneur plus élevée en éléments d'alliage, leur résistance à la rupture plus élevée et leur prix plus élevé. Bien qu'ils soient plus coûteux, l'utilisation des aciers à outils est justifiée dans des applications précises en raison de leurs propriétés mécaniques supérieures.

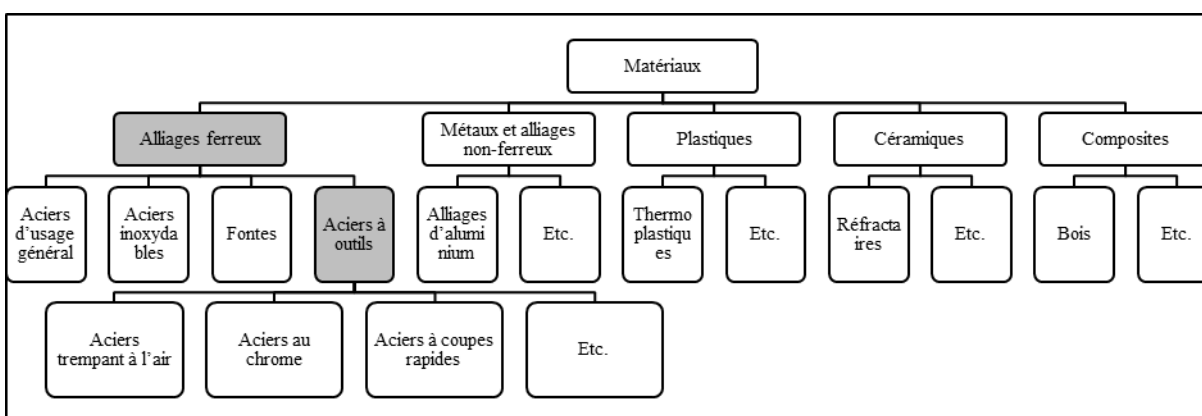


Figure 1-1: Aperçu des différentes catégories de matériaux (inspiré de [3])

Tel qu'illustré à la Figure 1-1, les aciers à outil peuvent être subdivisés en plusieurs familles qui se différencient les uns des autres par leur composition chimique et le type d'utilisation qui en est fait. Ainsi, les aciers plus faiblement alliés (ex. série W trempant à l'eau) serviront comme outils à main tandis que les aciers plus fortement alliés (ex. série H alliée au Cr ou les séries M et T respectivement alliées au Mo et au W) serviront pour le travail à chaud.

Tableau 1.1: Aperçu de différents types d'acier (données tirées de [4])

	AISI 1030	AISI 4140	AISI A3	AISI H11	AISI T2
Famille	Acier d'usage général	Acier de traitement thermique	Acier à outil Trempe à l'air	Acier à outil Travail à chaud	Acier à outil Coupe rapide
État	Trempe à l'eau revenu à 205°C	Trempe à l'huile revenu à 315°C	Typique (trempe et revenu)	Typique (trempe et revenu)	Typique (trempe et revenu)
%C (%)	≈ 0.30	≈ 0.40	≈ 1.3	≈ 0.4	≈ 0.9
% d'éléments d'alliage (%)	0	≈ 2.3	≈ 8.6	≈ 8.7	≈ 26.3
R _m (MPa)	≈ 848	≈ 1555	≈ 2310	≈ 1990	≈ 2470
A (%)	≈ 17	≈ 9	≈ 4	≈ 9	≈ 3
K _{IC} (MPa m ^{0.5})	≈ 45	≈ 42	≈ 19	≈ 24	≈ 19
Coût (\$/kg)	≈ 0.69	≈ 0.87	≈ 9.83	≈ 8.5	≈ 32.45

La composition chimique du matériau étudié au cours de la maîtrise (poudre TS4, Tableau 1.2) se rapproche de celle d'un acier de la série D en raison de sa teneur élevée en chrome. Elle se rapproche également de celle des aciers des séries M et T en raison de la présence significative d'éléments d'alliage tel que le vanadium, le tungstène et le molybdène. En raison de ces ressemblances, les comportements décrits et les exemples illustrés dans cette section feront principalement référence aux aciers à outil de type fortement allié (H, M et T).

Les éléments d'alliage sont la principale raison pour laquelle les aciers à outils ont des propriétés mécaniques supérieures aux autres types d'aciers. Ces éléments d'alliage permettent d'améliorer la résistance à l'usure et la résistance à l'adoucissement de plusieurs façons :

- En contrôlant le domaine de stabilité de l'austénite
- En formant des carbures alliés
- En améliorant la trempabilité du fer

De manière générale, la microstructure qui optimise les propriétés mécaniques de l'acier est constituée de martensite revenue ainsi que de carbures primaires et secondaires. Ces termes seront définis plus loin dans ce chapitre. Les éléments d'alliage les plus fréquents ainsi que leurs rôles respectifs dans les aciers à outils sont sommairement présentés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.2: Composition de la poudre TS4 et comparaison avec autres aciers à outils [5]

Composition, %m						
Grade	C	Cr	W	Mo	V	Co
TS4	3.55	12.20	2.35	1.55	5.70	-
D2	1.50	12.00	-	1.00	1.00	-
H10	0.35	5.00	1.50	2.50	0.40	-
H22	0.35	2.00	11.00	-	-	-
M2	0.90	4.00	6.00	5.00	2.00	-
T15	1.50	4.00	12.00	-	5.00	5.00

Tableau 1.3: Éléments d'alliage les plus fréquents dans les aciers à outils (inspiré de [5])

Gammagène	Alphagène	Forme des carbures	Ne forme pas de carbures	FAT ¹
Mn	Si	Cr	Mn	4.0 / 1%Mn
Ni	Cr	Mo	Ni	3.8 / 1%Mo
Co	Mo	V	Si	3.2 / 1%Cr
N	V	W		1.7 / 1%Si
	W			1.4 / 1%Ni

1.1.1 Stabilité de l'austénite

Les éléments d'alliage gammagènes élargissent le domaine de stabilité de l'austénite tandis que les éléments alphagènes le rétrécissent. L'élargissement du domaine de stabilité de l'austénite se traduit par une diminution de la température de la transformation eutectoïde. De plus, tous les éléments d'alliage ont pour effet de diminuer le %C de l'eutectoïde. À titre d'exemple, la Figure 1-2 montre l'effet de certains éléments d'alliage sur la température et le %C de la transformation eutectoïde. Il est possible d'en conclure que le Mn et le Ni sont gammagènes puisqu'ils font diminuer la température de transformation eutectoïde. La figure montre également que tous les éléments d'alliage font diminuer le %C de l'eutectoïde.

¹ FAT = Facteur d'Augmentation de la Trempabilité

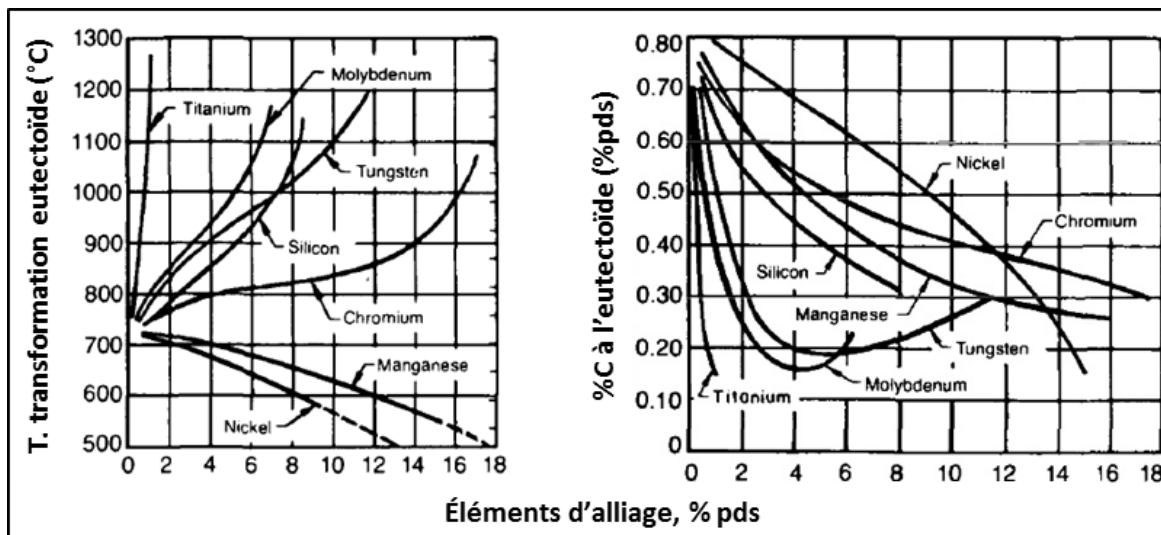


Figure 1-2: Effet d'éléments d'alliage sur le domaine de l'austénite [5]

Il est à noter que seulement les éléments d'alliage en solution solide influencent la taille du domaine de stabilité de l'austénite. Les éléments d'alliage sous forme de carbures alliés n'ont pas d'influence sur le domaine de stabilité de l'austénite [3].

Il est important de connaître avec une bonne précision le domaine de stabilité de l'austénite de l'acier à outil que l'on conçoit, car il dicte la température de plusieurs étapes d'élaboration de l'acier. De plus, pour une composition chimique donnée, la quantité et la taille des carbures primaires dans l'alliage ainsi que la composition chimique de la martensite sont contrôlées lorsque le fer est sous forme d'austénite [5]. Ces importantes caractéristiques influencent les propriétés mécaniques finales de la pièce.

L'un des traitements thermiques les plus importants qui est réalisé à des températures où le fer est sous forme d'austénite est le traitement dit d'austénitisation. Les effets de ce traitement thermique sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage seront expliqués après avoir vu quelques autres notions de base au sujet des aciers à outils.

1.1.2 Carbures alliés

Le chrome, le molybdène, le vanadium et le tungstène sont les principaux éléments d'alliage utilisés pour former des carbures alliés dans les aciers à outils. Ces carbures alliés confèrent à l'acier une meilleure résistance à l'usure et une meilleure résistance à l'adoucissement que les autres types d'aciers.

La Figure 1-3 montre la microdureté de certains carbures alliés. On remarque que tous les carbures alliés sont plus durs que le carbure le plus commun dans les aciers: la cémentite (Fe_3C). Les carbures alliés, dont la taille est de l'ordre du micron, qui sont logés dans la matrice de l'acier à outil la protègent contre les phénomènes d'usure [6]. La fraction volumique de carbures primaires ne doit cependant pas dépasser une valeur d'environ 30%v. En effet, si la fraction volumique des carbures primaires est trop importante, le matériau devient trop fragile et les effets d'égrènements peuvent devenir plus importants que les effets de déformation plastique [7]. Dans un tel cas, le taux de perte de matériau augmenterait et la résistance à l'usure diminuerait. De manière générale, la résistance à l'usure est meilleure si 1) la fraction volumique d'austénite résiduelle est faible, 2) la taille des grains est fine et 3) les carbures primaires sont durs et de forme sphérique [7].

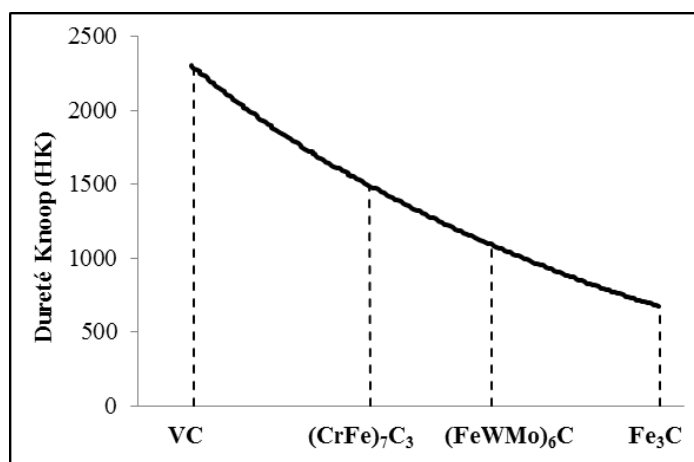


Figure 1-3: Dureté Knoop de certains carbures alliés [8]

Il existe plusieurs stœchiométries de carbures alliés. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 1.4. La colonne « remarques » souligne quelques faits importants sur chacun des types de carbures. De plus, la Figure 1-4 permet de comparer la dureté de chacun des types de carbures.

L'analyse combinée du Tableau 1.4 et de la Figure 1-4 permet de constater que les carbures les plus durs sont de type MC, qu'ils apparaissent lors de la solidification et que ce sont les carbures les plus stables: ils résistent à la dissolution lors des étapes de procédé subséquentes. Ces carbures sont dits carbures primaires puisqu'ils apparaissent lors de la solidification. Leur taille est de l'ordre de la dizaine de micromètres.

L'analyse combinée du Tableau 1.4 et de la Figure 1-4 permet également de constater que les carbures de type M_2C sont le deuxième type de carbures les plus durs. Ces carbures précipitent principalement dans la martensite lors de la séquence de revenus qui est effectuée à la toute fin du procédé. Dans les aciers fortement alliés, ce sont des carbures alliés principalement au Mo et au W. Ils sont très nombreux, très fins (de l'ordre du nanomètre [9] [10]) et très rapprochés puisque la diffusion de ces éléments lourds est limitée aux températures de revenus utilisées. Ce type de distribution maximise l'effet de ces carbures sur les propriétés mécaniques de l'alliage selon la théorie d'Orowan. Puisqu'ils apparaissent lors du revenu, ces carbures sont dits carbures secondaires. Des carbures secondaires de type MC peuvent également précipiter lors du revenu [5].

Tableau 1.4: Différentes stoechiométries de carbures alliés [8]

Type de carbure ²	Structure cristalline	Remarques
MC	CFC	Apparaissent lors de la solidification. Résistent à la dissolution lors des étapes subséquentes du procédé de fabrication.
M ₆ C	Hexagonale	Apparaissent lors de la solidification. Moins bonne résistance à la dissolution que les MC.
M ₂ C	Hexagonale	Apparaissent lors du revenu.
M ₂₃ C ₆	CFC	Apparaissent lors du recuit.
M ₇ C ₃	Hexagonale	Apparaissent lors de la solidification dans les aciers au Cr. Résistent à la dissolution.
M ₃ C	Orthorhombique	Carbure de type cémentite. Peut dissoudre: Mn, Cr, W, Mo, V.

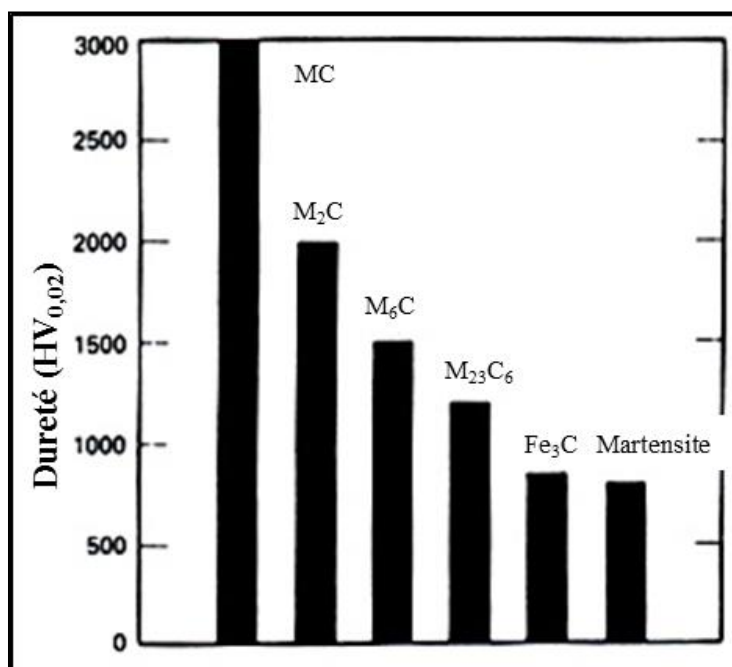


Figure 1-4: Dureté générale des différents types de carbure [5]

² « M » pour → élément d'alliage et « C » pour → carbone

1.1.3 Trempabilité

La réaction martensitique survient lorsque l'alliage est refroidi assez rapidement à partir de la zone austénitique pour que la réaction de transformation *austénite + C* \rightarrow *ferrite + cémentite* ne se produise pas. Cette réaction nécessite la diffusion du carbone, mais lorsque la température de l'alliage est réduite trop rapidement, le carbone ne peut pas diffuser et la germination de la ferrite et/ou de la cémentite ne survient pas [11]. Dans ce cas, la majorité de l'austénite se transforme en martensite. La caractérisation de la profondeur de trempe d'un alliage s'appelle la trempabilité. La trempabilité est caractérisée en fonction (1) du pourcentage de carbone en solution dans l'austénite avant la trempe, (2) de la taille des grains de l'austénite avant la trempe et de la nature et (3) de la quantité des éléments d'alliage en solution solide dans l'austénite avant la trempe.

Le facteur d'amélioration de la trempabilité (FAT) permet de quantifier la capacité d'un élément d'alliage en solution solide dans l'austénite à former une certaine quantité de martensite lors d'un refroidissement donné. Par exemple, le Tableau 1.3 (P. 5) indique que le chrome a un FAT de 3,2 / 1%_m de Cr. Un tel FAT signifie que la profondeur à laquelle il y a formation d'un certain pourcentage de martensite lors du refroidissement d'une pièce d'acier fer-carbone qui contient 1%_m de chrome sera 3,2 fois plus grande que celle de la même pièce qui ne contient pas de chrome. Le FAT de quelques éléments d'alliage est donné dans le Tableau 1.3 (P. 5). Il est possible de constater que l'élément d'alliage qui a le plus important effet sur la trempabilité est le manganèse avec un facteur de 4.0.

Si les éléments d'alliage permettent d'obtenir un pourcentage de martensite donné à une plus grande profondeur de pièces d'acier, ceux-ci limitent la quantité maximale de martensite qu'il est possible d'obtenir en surface de la pièce pour un refroidissement donné en diminuant les températures M_S et M_F . Ces deux températures indiquent à quelle température la transformation austénite-martensite débute et prend fin. Ces deux valeurs peuvent être suffisamment diminuées pour que la quantité maximale de martensite produite suite à une trempe à température ambiante ne soit que de 70% en surface de la pièce [5].

La Figure 1-5 illustre le double effet des éléments d'alliage sur la trempabilité. Elle présente le profil de dureté de deux essais Jominy³ de deux matériaux différents qui ont subi le même traitement d'austénitisation. Le matériau #1 est celui qui a la dureté maximale la plus faible, bien qu'il soit plus fortement allié en W et en Mo que le matériau #2. Le W et le Mo améliorent la profondeur de trempé du matériau #1 mais baissent sa température M_s . Ceci a pour effet de limiter le pourcentage de martensite en surface du matériau #1 de façon à ce que sa dureté soit moins élevée que celle du matériau #2. De plus, le matériau #1 contient environ 66% moins de carbone que le matériau #2. Or, pour un refroidissement donné, le % de C détermine en grande partie la dureté de la martensite [5]. Ainsi, en plus de contenir plus de martensite en surface, la martensite du matériau #2 est plus dure que celle du matériau #1. Ceci dit, la dureté du matériau #2, qui ne contient pas de W ni de Mo, chute à environ 3,5cm de la surface de la pièce tandis que la dureté du matériau #1 est pratiquement constante.

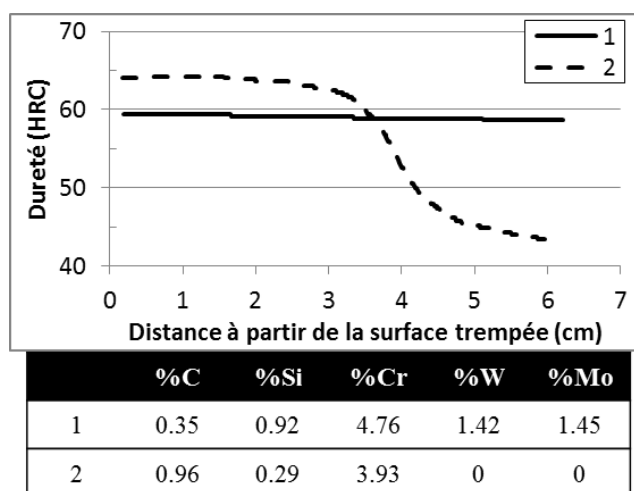


Figure 1-5: Effet des éléments d'alliage sur la trempabilité [5]

1.1.4 Traitements thermiques

La microstructure optimale des aciers à outils est constituée de carbures primaires et secondaires alliés dominés par une matrice de martensite revenue. La quantité et la taille des

³ Voir norme ASTM A255 pour plus d'information sur le test Jominy [12]

carbures alliés ainsi que la quantité et la dureté de la martensite sont contrôlées à l'aide de la composition chimique et de traitements thermiques réalisés au cours de l'élaboration de la pièce.

Le premier traitement thermique est la solidification du métal liquide. Une microstructure grossière et hétérogène constituée de dendrites et d'eutectiques est alors obtenue. Les carbures primaires précipitent lors de la solidification et restent dans la microstructure tout au long de l'élaboration de la pièce.

La deuxième étape d'élaboration est le traitement thermomécanique pendant lequel le métal est déformé à haute température (entre 1140 et 1180°C dépendamment de l'alliage) dans le but de détruire la structure de solidification pour obtenir une microstructure plus fine et uniforme. Dans le cas des aciers à outil fortement alliés, un taux de corroyage minimal de 8 est requis pour obtenir une répartition des carbures la plus uniforme possible [13]. Le taux de corroyage correspond au rapport de l'épaisseur de la pièce avant et après déformation.

Le troisième traitement thermique est le traitement de recuit. La température du recuit se situe autour de 900°C et est maintenue pendant une heure pour une pièce d'épaisseur plus grande que 1 pouce. On ajoute une demi-heure pour chaque pouce additionnel d'épaisseur de pièce. Le refroidissement de l'alliage est limité à 22°C/h pour permettre la formation de ferrite et de cémentite globulisée [14][15][16]. Le recuit a pour but d'obtenir une microstructure dont la matrice est composée de ferrite parsemée de carbures sphériques [5]. Cette microstructure facilite l'étape d'usinage qui suit généralement l'étape de recuit. L'atmosphère du recuit doit prévenir l'oxydation de l'alliage.

Le recuit isotherme est une deuxième forme de recuit pratiqué sur les pièces de plus petite taille. Lors d'un recuit isotherme, la pièce est premièrement chauffée à environ 900°C pour être par la suite refroidie rapidement jusqu'à la température où se trouve le nez de transformation de la perlite dans le diagramme TTT de l'alliage [16]. Cette température est maintenue pendant 1 à 4 heures et la pièce est par la suite refroidie à l'air. Ce traitement a l'avantage d'être plus court que le recuit habituel. Il est cependant impossible de le pratiquer sur une masse thermique trop importante en raison d'un refroidissement trop lent au centre de la pièce [14].

Suite à l'usinage, la pièce est près des côtes finales, cependant la microstructure de la pièce n'optimise pas les propriétés mécaniques de l'alliage. L'optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage se déroule en trois étapes : l'austénitisation, la trempe, le revenu [5].

Lors de l'austénitisation, la fraction volumique des carbures et la composition chimique de la matrice sont ajustées de façon à pouvoir optimiser les propriétés mécaniques lors des étapes ultérieures. Ainsi, les carbures qui résistent à la dissolution (MC et M_6C) sont partiellement dissous tandis les carbures de types $M_{23}C_6$ sont majoritairement dissous dans la matrice austénitique [5].

La Figure 1-6 montre que la fraction volumique des carbures de types M_6C et MC diminue avec une augmentation de la température d'austénitisation pour plusieurs types d'aciers à coupe rapide. Quant à lui, le Tableau 1.5 montre à quel point la dissolution des carbures lors de l'austénitisation permet d'augmenter la teneur en éléments d'alliage de la matrice.

La Figure 1-6 et le Tableau 1.5 montrent que l'austénitisation permet de contrôler la fraction volumique de carbures primaires qui participeront activement à l'amélioration de la résistance à l'usure. Elle permet également de contrôler la composition chimique de la matrice pour en optimiser la trempabilité lors de la trempe ainsi que le durcissement secondaire lors du revenu.

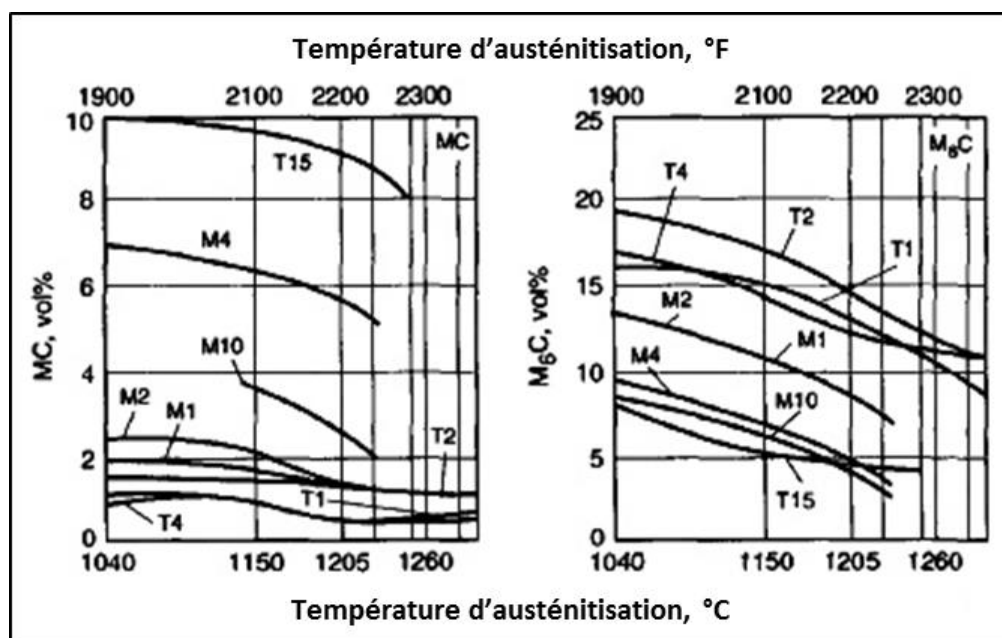


Figure 1-6: Pourcentages volumiques des carbures MC et M_6C en fonction de $T_{\text{austénitisation}}$ [5]

Tableau 1.5: Évolution de la composition chimique de la matrice de deux aciers à outil lors de l'austénitisation [5]

Type d'acier	Composition de la matrice						État de la matrice
	C	Fe	W	Mo	Cr	V	
T1	0	95.3	1.5	0.1	3	0.2	Recuite
	0.5	85.3	8.6	0.2	4.4	1	Austénitisée
M2	0	95.5	-	1.0	2.9	0.4	Recuite
	0.5	88.8	-	5.4	4.2	1.1	Austénitisée

Lors de la trempe, l'alliage est refroidi rapidement et la majorité de l'austénite est transformée en martensite. L'autre partie de l'austénite est appelée austénite résiduelle. La transformation martensitique est une transformation qui se produit sans diffusion. Ainsi, la composition chimique de la martensite est la même que celle de l'austénite juste avant la trempe. Il en est de même pour la composition chimique de l'austénite résiduelle. La quantité d'austénite résiduelle suite à la trempe augmente avec une diminution de la température de début de transformation martensitique M_s . La température M_s diminue avec une augmentation de la concentration des éléments d'alliage en solution solide dans l'austénite avant la trempe.

Lors du revenu, l'alliage est chauffé à une température légèrement supérieure à la température de service de la pièce. L'énergie fournie par la chaleur permet aux éléments d'alliage en solution solide (voir Tableau 1.5) qui ont une plus grande affinité pour le carbone que le fer de précipiter sous forme de fins carbures M_2C dont la taille est de l'ordre du nanomètre [9] [10]. La température de revenu fournit l'énergie nécessaire aux atomes pour se réorganiser. D'une part, il y a annihilation des dislocations causées par la transformation martensitique ce qui adoucit la martensite. D'autre part, il y a diffusion des éléments d'alliage et du carbone qui précipitent sous forme de fins carbures alliés dans la matrice de martensite. Lorsque la quantité et la taille de ces précipités sont optimisées de façon à ce que la distance qui les sépare maximise le mécanisme de durcissement d'Orowan [17], l'adoucissement de la martensite peut être contré par la précipitation de ces fins carbures. Il y a alors amélioration de la résistance à l'adoucissement de l'alliage [5]. Ce type de durcissement est appelé durcissement structural.

Tel que mentionné précédemment, le revenu engendre la diffusion et la précipitation des éléments d'alliage en solution solide dans la martensite, mais ce phénomène survient également dans l'austénite résiduelle. La précipitation de carbures dans l'austénite résiduelle a pour effet de diminuer la quantité d'éléments d'alliage dissous dans l'austénite résiduelle ce qui fait augmenter la température de début de transformation martensitique. Cette chaîne d'événements permet à une partie de l'austénite résiduelle de se transformer en martensite lors du refroidissement à partir de la température de revenu. Si deux à trois revenus sont effectués sur la pièce, il est possible d'éliminer entièrement l'austénite résiduelle obtenue lors de la trempe [5].

La Figure 1-7 présente l'effet de la température et du temps de revenu sur la dureté d'un acier à coupe rapide typique, l'acier M2. L'acier a préalablement été austénitisé à 1220°C. Pour un temps de revenu constant, la dureté augmente graduellement avec la température de revenu puis diminue après avoir atteint une température de revenu optimale. Par exemple, un revenu d'une durée de 4 heures est optimal à une température aux alentours de 540°C. Il s'agit d'un comportement typique des matériaux sur lesquels on pratique le durcissement structural. Le maximum de dureté est atteint lorsque la taille et la quantité des carbures secondaires sont optimisées. Si le revenu continue, les précipités de carbures coalescent et grossissent ce qui engendre une diminution de la dureté du matériau.

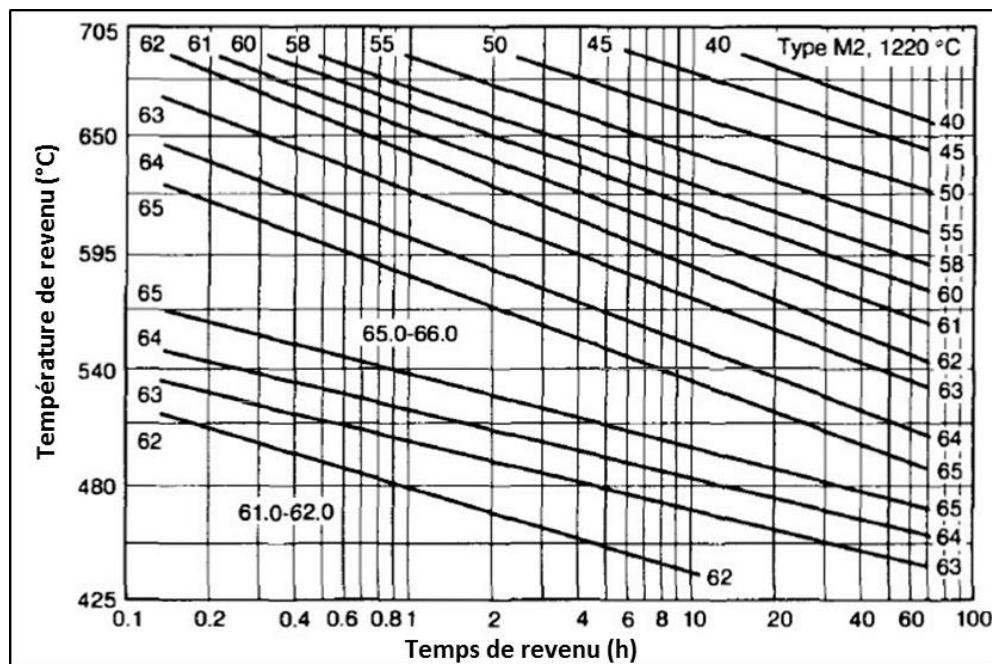


Figure 1-7: Effet de la température et du temps de revenu sur la dureté d'un acier M2 [5]

1.1.5 Résumé acier à outils

Les aciers à outils sont séparés en plusieurs familles. Ces familles se distinguent entre autres par leur composition chimique et plus précisément par la quantité d'éléments d'alliage que l'acier contient. Le matériau étudié lors de la maîtrise est fortement allié. C'est pourquoi les exemples montrés dans la revue de littérature sur les aciers à outils étaient principalement tirés d'aciers de type D (acier au chrome pour travail à froid), H au chrome (acier pour travail à chaud), M et T (aciers à coupe rapide).

La microstructure optimale pour les aciers à outils fortement alliés est composée de martensite revenue, de carbures primaires (dizaine de micromètres) et de carbures secondaires (nanométriques). Cette microstructure permet d'optimiser la résistance à l'usure et la tenue à chaud de l'alliage. Toutes les étapes d'élaboration ont un rôle important pour atteindre cette microstructure. Cependant, la microstructure recherchée est obtenue principalement grâce aux trois dernières étapes de procédé : l'austénitisation, la trempe et le revenu.

Lors de l'austénitisation, la composition chimique de la matrice est contrôlée par la dissolution des carbures primaires et secondaires qui se sont formés lors des étapes antérieures du procédé. L'austénitisation permet d'optimiser la trempabilité du matériau et, du même coup, d'optimiser la fraction volumique des carbures primaires qui améliorent la résistance à l'usure. De plus, l'austénitisation permet de fixer l'ampleur du durcissement secondaire qui améliore la résistance à chaud. La température et la durée de l'austénitisation dépendent de l'alliage et de la taille du matériau traité thermiquement.

De manière générale, environ 75% de la matrice d'austénite est transformée en martensite lors de la trempe d'aciers à outils fortement alliés.

Lors de la séquence de revenus, les éléments d'alliage en solution solide dans la martensite et dans l'austénite résiduelle diffusent et précipitent sous forme de fins carbures secondaires dont la taille est de l'ordre du nanomètre. Ces carbures permettent d'améliorer la tenue à chaud de l'alliage. L'exécution de plusieurs revenus consécutifs permet de réduire la quantité d'éléments d'alliage dissous dans l'austénite résiduelle et de transformer cette austénite résiduelle en martensite.

1.2 Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (MP) est un procédé de fabrication de pièces métalliques dont la matière première est de la poudre de métal. Il s'agit d'un procédé « près des cotes finales ». Très peu d'usinage est donc requis suite au frittage de la pièce. Environ 97% de la matière première utilisée pour fabriquer une pièce en MP se trouve dans la pièce finale. La majorité des pièces obtenues par MP pèsent moins de 5 livres. À ce jour, le secteur automobile est le plus important consommateur de pièces fabriquées par MP [18].

Une pièce peut être fabriquée à partir d'une seule poudre métallique ou encore à partir d'un mélange de plusieurs poudres. Ces poudres peuvent être « pures » ou préallières. La distribution de la taille ainsi que la morphologie de ces poudres sont contrôlées en fonction des paramètres du procédé et des propriétés visées.

Les applications de la MP peuvent être divisées en trois grandes catégories. La première catégorie contient les pièces économiquement plus efficaces à fabriquer par MP que par coulée ou corroyage. La deuxième catégorie contient les pièces fabriquées dans des matériaux qui sont difficiles à mettre en forme avec un autre procédé. Le molybdène et le carbure de tungstène sont de bons exemples de ces matériaux. La troisième catégorie est constituée des produits poudreux qui servent entre autres à faire du soudage ou de la projection thermique [18].

De manière générale, les étapes d'un procédé de MP pour produire une pièce sont les suivantes : la production de la poudre, le mélange des poudres, la compaction du mélange de poudre, le frittage du comprimé et les opérations finales (usinage, traitement thermique, inspection, traitement de surface). Les étapes de production pertinentes à ce travail de maîtrise sont présentées et discutées dans la section qui suit.

1.2.1 Production de poudre métallique

Il existe trois familles de méthode de production de particules de poudre métallique: les méthodes de production par voie chimique, par voie mécanique et par voie physique.

Dans les méthodes de production par voie chimique, une réaction chimique entre la matière première et un réactif est exploitée pour transformer la matière première en poudre. La matière première peut être solide, liquide ou gazeuse tout dépendant de la réaction chimique exploitée. Des réactions chimiques telles que, les réactions électrolytiques, la décomposition thermique, la précipitation et la réduction d'oxydes peuvent être utilisées. Ces méthodes sont utiles pour produire des poudres de métaux réfractaires ou encore des poudres très pures. Elles sont moins utilisées pour produire des poudres dont la composition chimique est complexe [19].

Dans les méthodes de production par voies mécaniques, on utilise des impacts, de l'attrition, du cisaillement et/ou de la compression pour occasionner la rupture du matériau afin de le transformer en poudre. Les méthodes de production par voie mécanique sont peu utilisées pour la production de poudres métalliques étant donné la grande ductilité des métaux [20]. Le broyage, qui utilise des impacts, peut toutefois être utilisé suite à la production de poudre afin de fragmenter la couche d'oxyde qui peut être présente autour des particules de poudre [21].

Finalement, dans la méthode de production de poudre par voie physique, un filet de métal liquide est coulé. Ce filet de métal est désintégré sous forme de gouttes à l'aide d'un médium liquide ou gazeux. Ces gouttes se solidifient avant d'atteindre le fond d'un réceptacle qui accumule la poudre fabriquée. Les méthodes de production de poudre par voie physique sont généralement nommées atomisation. L'atomisation est la plus importante méthode de production de poudre métallique puisqu'elle permet d'obtenir une multitude de compositions chimiques [22]. De plus, elle permet un taux de production élevé allant jusqu'à 30 tonnes/h [23]. Les deux principaux types d'atomisation sont l'atomisation à l'eau et l'atomisation au gaz. Il va sans dire que la plupart des aciers à outils sous forme de poudre sont produits par atomisation [24].

Dans l'atomisation à l'eau, le filet de métal liquide est désintégré sous forme de gouttes lorsque le jet d'eau à haute pression entre en contact avec le flux de métal liquide. Du même coup, la goutte de métal liquide est rapidement refroidie et solidifiée par la vapeur d'eau. La taille finale des particules dépend principalement de la pression de l'eau qui entre en contact avec le métal liquide. Cette technique produit des particules de formes irrégulières et peut produire un maximum de 30 tonnes de particules de poudre par heure. Une particularité de l'atomisation à l'eau est l'inévitable couche d'oxyde qu'on obtient en surface des particules de poudre [20][23].

Dans l'atomisation au gaz, le flux de métal liquide est pulvérisé par l'insertion d'un gaz à haute vitesse (de subsonique à ultra sonique [25]). Le gaz les plus fréquemment utilisés sont l'air, l'argon et l'azote. Contrairement à l'atomisation à l'eau, la taille des particules ne dépend pas de la pression du médium qui désintègre le flux de métal liquide en gouttes. La taille des particules dépend plutôt du ratio gaz/métal liquide. Plus ce ratio est grand, plus les particules sont petites. La taille des particules que l'on peut obtenir varie de 10 à 300µm dépendamment de la vitesse du gaz utilisée. L'utilisation de gaz inertes permet d'obtenir une poudre dont le taux d'oxygène ne dépasse pas significativement le taux d'oxygène du bain de métal liquide. Une particularité de l'atomisation au gaz est que le gaz peut être piégé dans la particule de poudre lors de sa solidification ce qui cause des microporosités. Un tel problème a été observé dans la production de poudre d'aciers à outil à coupe rapide (séries M et T) atomisée à l'argon. Le problème peut être résolu en changeant la nature du gaz d'atomisation pour de l'azote. L'azote, plutôt que de former des microporosités, se dissout dans la particule de poudre ce qui permet d'éviter la formation de microporosités [20][23].

La forme finale de la particule de poudre dépend du temps de sphéroïdisation et du temps de solidification de la goutte de métal liquide. Le temps de sphéroïdisation correspond à la quantité de temps nécessaire pour que la goutte prenne une forme sphérique⁴ tandis que le temps de solidification correspond à la quantité de temps nécessaire pour que la goutte devienne solide. Lorsque le temps de solidification est plus petit que le temps de sphéroïdisation, la particule obtenue est de forme irrégulière. Ainsi, puisque le taux de refroidissement pour l'atomisation à l'eau est de deux ordres de grandeur plus grand que celui de l'atomisation au gaz, ceci explique pourquoi les poudres obtenues par atomisation à l'eau sont généralement plus irrégulières que les poudres obtenues par atomisation au gaz. En plus du taux de refroidissement, une impureté qui se forme en surface de la gouttelette lors de la solidification (par exemple un oxyde) diminue la tension de surface de la gouttelette et entraîne la formation d'une poudre de forme irrégulière. C'est le cas, entre autres, des poudres d'aluminium atomisées à l'air. La poudre d'aluminium atomisée à l'air contient des oxydes en surface et est de forme irrégulière tandis que celle atomisée dans une atmosphère inerte ne contient presque pas d'oxydes et est sphérique [20][23].

⁴ La goutte de métal liquide cherche à prendre une forme sphérique en raison de la tension de surface du liquide.

Le Tableau 1.6 résume la comparaison entre l'atomisation à l'eau et l'atomisation au gaz.

Tableau 1.6: Comparaison de l'atomisation à l'eau avec l'atomisation au gaz [20][23]

	Eau	Gaz
Coût de production	Moins coûteux	Plus coûteux
Productivité	Maximum 30 tonnes/h	Maximum 6 tonnes/h
Niveau d'oxygène	Plus élevé (3000 ppm)	Moins élevé (120 ppm)
Forme	Irrégulière	Sphérique
Taille de particule	30 à 150 μm	10 à 300 μm

1.2.2 Recuit et compressibilité des poudres métalliques

Les articles scientifiques portant sur le recuit des poudres métalliques sont plutôt rares. La majorité des auteurs qui abordent le sujet se contentent de mentionner qu'ils ont utilisé une poudre qui a été recuite par le producteur de poudre et ne donnent aucun détails sur les paramètres de recuit.

En MP, le recuit est généralement utilisé dans deux situations :

- pour réduire la couche d'oxyde qui s'est formée sur la poudre lors de l'atomisation
- pour adoucir une poudre très dure afin d'en améliorer la compressibilité

La couche d'oxyde des particules de poudre entrave la diffusion et les mécanismes de densification lors du frittage. Le recuit peut donc être une étape cruciale afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques possible [26][27]. Les recuits conçus pour réduire la couche d'oxyde sont généralement réalisés sous vide ou sous hydrogène. Dans le cas d'un recuit sous vide, le carbone présent dans la poudre réduit l'oxyde en formant du CO. Une certaine quantité de carbone est donc perdue lors d'un recuit sous vide. Dans le cas d'un recuit sous hydrogène, le gaz réduit l'oxyde en formant de la vapeur d'eau. Ce type de recuit peut durer moins de 1 heure et se déroule à environ 900°C. Il peut être programmé dans un four multi sections et se dérouler juste avant le frittage [26].

Tel que discuté dans la section 1.1.4, le recuit peut aussi servir à minimiser la dureté de l'acier à outil. Cet objectif est généralement atteint en maximisant la taille des carbures à haute température et en refroidissant l'alliage assez lentement pour permettre la formation de ferrite à partir de l'austénite [5]. Le principal intérêt de diminuer la dureté d'une poudre est d'en améliorer sa compressibilité.

La compressibilité d'une poudre est une propriété qui caractérise quantitativement la densité qu'il est possible d'obtenir en fonction de la pression de compaction. La courbe de compressibilité de quatre matériaux de dureté différente est présentée à la Figure 1-8. La figure montre que la densité du comprimé augmente rapidement aux faibles pressions de compaction et tend progressivement vers un plateau aux pressions plus élevées. Au début de la compaction, la densité augmente, car les particules de poudre initialement libres dans la matrice de compaction se réorganisent en se déplaçant les unes par rapport aux autres. L'ampleur de cette réorganisation diminue avec une augmentation de la force de frottement entre les particules. Cette force de frottement augmente lorsque la taille des particules diminue, mais également lorsque la rugosité de la surface des particules de poudre augmente. Suite à la réorganisation des particules de poudre, celles-ci peuvent se déformer les unes sur les autres si la force de compaction est plus élevée que la limite d'élasticité du matériau. La courbe de compressibilité atteint ainsi un plateau aux pressions de compaction plus élevées puisque la force nécessaire pour déformer les particules de poudre augmente avec le pourcentage de déformation. La Figure 1-8 montre bien que la densité d'un comprimé diminue plus la dureté du matériau augmente pour une pression de compaction donnée.

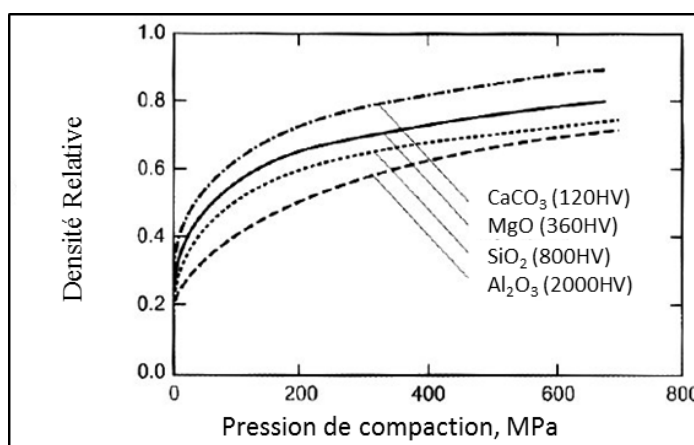


Figure 1-8: Effet de la dureté sur la densité à plusieurs pressions de compaction [20]

Quant à elle, la Figure 1-9 présente la densité relative en fonction de la pression de compaction normalisée avec la limite d'élasticité pour 4 matériaux différents. Cette courbe montre que la densité relative est intimement liée à la limite d'élasticité du matériau. Pour mieux comprendre les conséquences de la Figure 1-9, on peut étudier le cas de l'acier résistant aux chocs S5. Le Tableau 1.7 présente la limite d'élasticité et la dureté de l'acier S5 dans l'état tel que recuit et dans l'état austénitisé, trempé et revenu à 205°C. On voit que la limite d'élasticité et la dureté de l'acier S5 à l'état recuit sont plus faibles que celles à l'état trempée et revenue.

À pression de compaction égale, et en supposant que la densité de l'acier S5 est la même à l'état recuit qu'à l'état trempé et revenu, la Figure 1-9 impose que la densité relative de l'acier S5 à l'état recuit sera plus grande que celle à l'état trempé et revenu. Cela s'explique par le rapport *pression de compaction / limite d'élasticité* de la poudre recuite qui est environ 4 fois plus grand que celui de la poudre trempée et revenue.

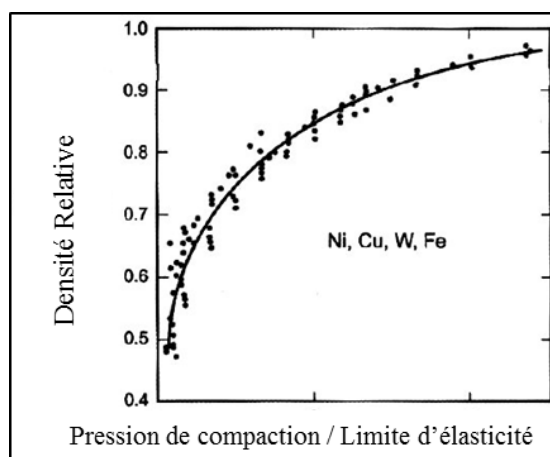


Figure 1-9: Densité relative en fonction de la pression de compaction normalisée avec la limite d'élasticité pour 4 matériaux [20]

Tableau 1.7: Propriétés de l'acier S5 à l'état recuit et à l'état austénitisé - trempé - revenu [28].

Condition	Limite d'élasticité (Mpa)	Dureté *
Recuit	440	96 HRB \approx 59 HRA
Austénitisé à 870°C trempé à l'huile et revenu à 205°C	1930	59 HRC \approx 81 HRA
* Les conversions de dureté ont été faites avec les tableaux 1 et 2 de la norme ASTM E140 – 07 [29].		

À la lumière de la Figure 1-8 et de la Figure 1-9 et parce que la corrélation entre la dureté et la limite d'élasticité est acceptable [30], il est possible de se servir de la dureté d'une poudre pour prévoir si sa compressibilité sera plus élevée ou plus faible que celle d'une autre poudre. Ces comparaisons seront probablement d'autant plus correctes dans le cas où la poudre reste la même d'une comparaison à une autre. Par expérience, mesurer la dureté d'une poudre prends environ 1 heure 30 minutes tandis que mesurer la compressibilité d'un mélange contenant la poudre d'intérêt nécessiterait environ 4 heures. Ainsi, force est de constater qu'il est avantageux d'utiliser la dureté pour prévoir si une poudre sera compressible ou non. La compressibilité de mélanges contenant les poudres d'intérêts sera toutefois mesurée lorsque le recuit optimal sera développé.

1.2.3 Le frittage

Le frittage a pour but principal de transformer un comprimé en une pièce métallique. Cet objectif est atteint en chauffant le comprimé. L'énergie fournie au comprimé permet aux atomes présents dans les particules de poudre de se déplacer pour créer des liens métallurgiques entre les particules. La création de liens métallurgiques entre les particules est à l'origine des bonnes propriétés mécaniques obtenues à partir de poudres métalliques.

La Figure 1-10 permet de visualiser les étapes de densification lors du frittage. Le premier schéma correspond à la position de poudre libre. On y voit des particules qui se touchent. Ces contacts peuvent être nettement améliorés avec une étape de compaction qui permet de déformer les particules les unes contre les autres. Le deuxième schéma de la Figure 1-10 dépeint la phase initiale du frittage caractérisée par la formation de ponts entre les particules de poudre. Cette étape du frittage est caractérisée par la croissance des ponts. Lors de la croissance des ponts, l'espace libre entre les particules est lentement rempli par des atomes provenant des particules de poudre environnantes. Les porosités sont encore interconnectées pendant la phase intermédiaire du frittage. Lors de la phase finale du frittage, les porosités continuent de rapetisser et deviennent isolées les unes des autres [20].

Intrinsèquement, le frittage est possible grâce au mouvement des atomes et à la réduction de l'énergie de surface associée aux particules. La quantité d'atomes qui ont une énergie thermique suffisamment grande pour se déplacer et participer à la formation de cous entre les particules de poudre est décrite par la loi d'Arrhenius (Équation 1-1). N/N_0 est le ratio d'atomes qui ont suffisamment d'énergie pour se déplacer par rapport au nombre total d'atomes. Q est une constante qui dépend de la force du lien qui unit les atomes du matériau. R est la constante des gaz parfaits. L'Équation 1-1 montre que la quantité d'atomes qui ont suffisamment d'énergie pour se déplacer augmente exponentiellement avec la température de frittage. Ainsi, si la température de frittage n'est pas suffisante, le frittage peut ne pas être complété en raison d'un nombre insuffisant d'atomes pouvant participer à la création de cous.

Équation 1-1, loi d'Arrhenius:
$$\frac{N}{N_0} = e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$$

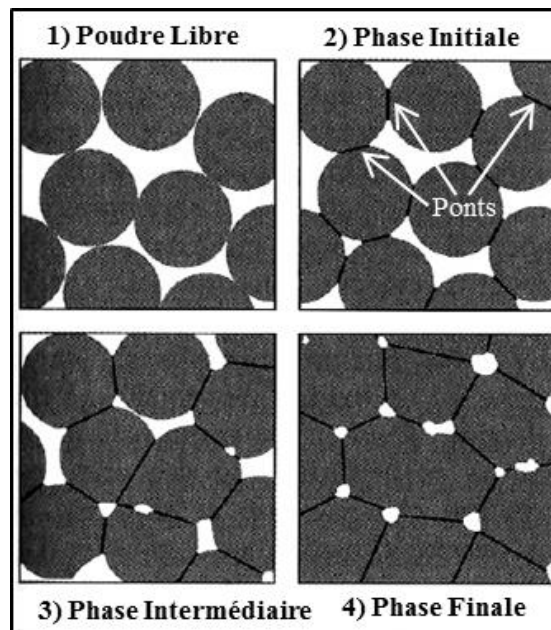


Figure 1-10: Étapes lors du frittage

La force motrice qui utilise le mouvement des atomes pour former des liens métallurgiques entre les particules de poudre est la réduction de l'énergie de surface des particules. Cette force est en grande partie déterminée par les gradients de courbure entre les particules. Ces gradients de courbure se traduisent par un gradient de pression, un gradient de concentration de lacunes ou un gradient de pression de vapeur [31].

Par exemple, il est possible d'estimer la force motrice associée à un gradient de pression avec l'équation de Laplace et Young (Équation 1-2). La contrainte (σ) en un point de la surface de la particule est exprimée en fonction des rayons de courbure principaux en ce point (R_1 et R_2) et de l'énergie de surface (γ) associée à l'interface. Les rayons de courbure principaux sont les rayons de courbure minimal et maximal au point considéré. Pour une sphère, $R_1 = R_2$. Pour un disque et le point considéré à la Figure 1-11, $R_1 = \infty$ et $R_2 = r$.

Équation 1-2, équation de Laplace et Young:
$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

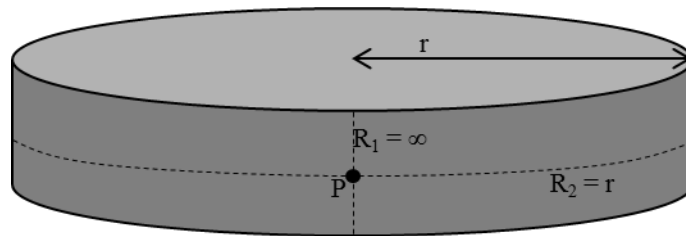


Figure 1-11: Disque et rayons de courbure

Pour le frittage, on compare la contrainte calculée à un point loin du cou (point B, Figure 1-12) avec celle calculée près du cou (point A et point α , Figure 1-12) pour démontrer qu'il y a un gradient de contrainte entre les points B et A. On remarque avec cette comparaison qu'un gradient de pression existe puisque les rayons de courbure principaux ne sont pas les mêmes d'un point à l'autre. Ce gradient de contraintes a pour effet de concentrer le déplacement des atomes vers le pont lorsque la température est suffisamment élevée pour que ceux-ci se déplacent.

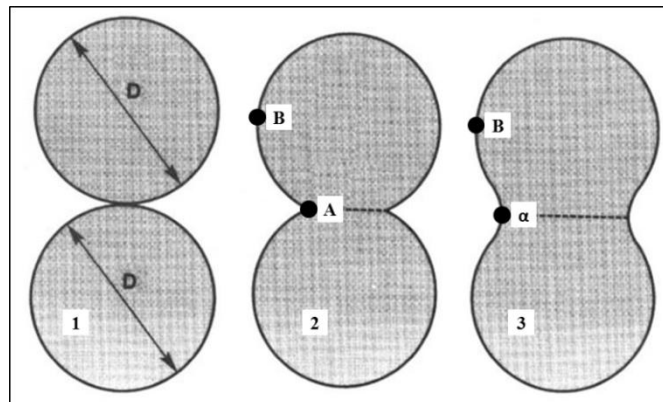


Figure 1-12: Exemple pour comprendre l'Équation 1-2

Au cours du frittage, le gradient de contraintes de compression exercé entre les deux points considérés s'amenuise en raison des rayons de courbure aux points A et B qui deviennent de plus en plus semblables. Ceci explique, au moins en partie, pourquoi la vitesse de croissance des ponts est très rapide au début du frittage et diminue au fur et à mesure que les ponts grandissent.

En réaction aux forces de frittage, les atomes peuvent utiliser plusieurs mécanismes pour se déplacer et former des ponts. Ces mécanismes sont caractérisés par l'endroit où l'atome est situé avant de se déplacer et le chemin parcouru lors de son déplacement. Ces mécanismes sont présentés dans le Tableau 1.8. Parmi ces mécanismes, seulement ceux dont la source d'atomes est située au joint de grain permet une densification du comprimé. Lorsque des atomes se déplacent à partir de la surface du grain, le pont s'agrandit par redistribution du matériau, mais la distance entre les particules ne diminue pas empêchant ainsi une densification [31].

Tableau 1.8: Mécanismes de déplacement des atomes lors du frittage [31]

Mécanisme / Appellation Anglophone	Source	Chemin
Diffusion / Lattice Diffusion	Joint de grain	Réseau cristallin
Diffusion / Grain Boundary diffusion	Joint de grain	Joint de grain
Diffusion / Surface Diffusion	Surface du grain	Surface du grain
Diffusion / Lattice Diffusion	Surface du grain	Réseau cristallin
Écoulement visqueux / Viscous Flow	Intérieur du grain	Réseau cristallin
Gazeux / Gas Phase Transport	Surface du grain	Porosité

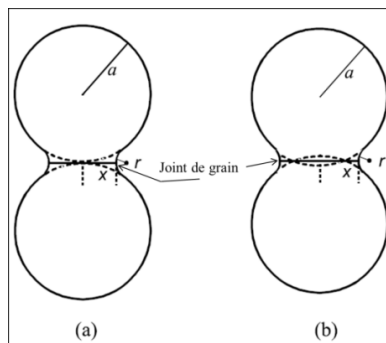


Figure 1-13: Modèle de frittage comportant deux particules; (a) sans densification, (b) avec densification; a = rayon de la particule, r = rayon de courbure du cou, x = rayon du cou

Les différents mécanismes de frittage donnent lieu à des vitesses de densification différentes. Des équations permettant de modéliser ces vitesses de densification sont présentées dans la référence [31]. De manière générale, plusieurs mécanismes peuvent agir en même temps. Cependant, il y a généralement un mécanisme qui domine les autres tout dépendant des conditions de frittage, du matériau, du niveau de frittage, etc.

1.2.4 Comparaison métallurgie des poudres / métallurgie traditionnelle

Les différences qui séparent la MP de la métallurgie traditionnelle de pièces corroyées (MTRAD) sont très nombreuses. Bien qu'une liste exhaustive de ces différences serait vraisemblablement très longue, on peut souligner deux aspects qui diffèrent beaucoup d'un procédé à un autre: la vitesse de solidification et la façon d'obtenir une composition chimique donnée.

Premièrement, la vitesse de solidification en MTRAD est plutôt lente comparativement à celle obtenue en MP. Par exemple, une pièce corroyée peut prendre une journée entière pour refroidir totalement tandis qu'une particule de poudre est solidifiée et refroidie en moins de trois secondes [20]. À cet égard, la MP est intéressante puisque ses taux de solidification nettement supérieurs permettent d'obtenir une microstructure plus fine et une distribution des éléments d'alliage plus uniforme éliminant ainsi les risques de ségrégation et de grossissement de la taille des carbures [32] [33].

Les problèmes de ségrégation et de grossissement de la taille des grains rencontrés lors de la production d'aciers très fortement alliés par MTRAD sont importants. Tellement que les propriétés mécaniques d'un tel alliage seront moins bonnes que celles d'un acier un peu moins allié. On peut donc dire que la MP a l'avantage de permettre la confection et la production d'aciers à outils plus alliés que ceux obtenus par MTRAD. Le Tableau 1.9 donne la composition chimique de certains aciers à outils plus fortement alliés fabriqués seulement par MP. Au Tableau 1.9, seulement l'acier T15 est produit par MTRAD et par MP. Ce dernier figure parmi les aciers à outils les plus alliés qu'on peut produire par MTRAD [33].

Tableau 1.9: Aciers à outils en MP plus fortement alliés [5]

Grade	Composition, %m					
	C	Cr	W	Mo	V	Co
T15	1.55	4.75	12.50		5.00	5.00
CPM 10V	2.50	5.00		1.30	10.00	
ASP 60	2.30	4.25	6.50	7.00	6.50	10.50
TS4	3.55	12.20	2.35	1.55	5.70	

Deuxièmement, la possibilité en MP de créer des mélanges avec plusieurs types de constituants donne une souplesse que la MTRAD ne peut pas égaler. Cette souplesse s'exprime entre autres par la possibilité de contrôler la granulométrie, la morphologie et la composition chimique des particules de poudre qui composent le mélange de façon à optimiser les propriétés de la pièce que l'on désire fabriquer.

Une différence importante entre la MP et la MTRAD est qu'à composition chimique égale, une pièce d'acier à outil fabriquée par MP aura généralement une résistance à l'usure légèrement inférieure ou égale à celle d'une pièce d'acier à outil fabriquée par MTRAD en raison de la présence de porosités [5][33]. Il est cependant possible de concevoir et produire des aciers à outils par MP dont la composition chimique est plus complexe. Ces aciers plus performants que les meilleurs aciers à outils obtenus par MTRAD compensent la présence de porosité par une composition plus complexe et sont aussi performants sinon plus que les aciers préparés par MTRAD [34].

1.3 Poudre TS4

La poudre TS4_{A7}⁵ est la poudre d'acier à outils qui a été utilisée dans le cadre de ce projet. Elle a été conçue dans le but d'offrir un choix moins coûteux que certaines poudres connues telles que la poudre d'acier à outils M2. La composition chimique de ces deux poudres est présentée dans le Tableau 1.10. Les chiffres montrent que les éléments d'alliage de la poudre TS4_{A7} représentent un coût inférieur à celui de la poudre M2 de 25%. Malgré un coût moins élevé, la poudre TS4_{A7} offre, notamment, une dureté à chaud et une résistance à l'usure équivalentes à celles de la poudre M2 [1].

Tableau 1.10 : Composition chimique de la poudre TS4_{A7} utilisée pour ce projet

Grade	Composition, %m					Coût ⁶
	C	Cr	W	Mo	V	USD/lb
M2	0.85	4.15	6.40	5.00	1.95	4.03
TS4 _{A7}	3.80	12.5	2.50	1.50	6.00	3.12
TS4 spécifiée	3.55	12.20	2.35	1.55	5.70	-

La poudre TS4_{A7} est présentement utilisée industriellement comme particule dure dans un mélange de poudre contenant principalement une poudre d'acier allié (80%m) et de la poudre TS4_{A7} (20%m). Le rôle de la poudre TS4_{A7} dans ce mélange est de procurer à la pièce une bonne résistance à l'usure.

La haute teneur en carbone de la poudre TS4_{A7} protège le Cr et le V contre l'oxydation lors de l'atomisation ce qui permet de produire cette poudre par atomisation à l'eau. Par contre, la couche d'oxyde formée en surface des particules lors de l'atomisation est suffisamment épaisse pour nuire à la diffusion lors du frittage. Un procédé de broyage a donc été développé pour décaper la particule afin d'optimiser le frittage [1].

⁵ Le code A7 qui suit TS4 permet d'identifier le producteur et le lot de production

⁶ Pour le prix de chaque élément (22 octobre 2012) : <http://www.infomine.com/investment/metal-prices>

La microstructure de la poudre TS4_{A7} après atomisation est constituée d'environ 50%v d'austénite alliée et d'environ 45%v de carbures de types M₇C₃ et d'environ 4%v de carbures M₈C₇. L'austénite se trouve sous forme de dendrites primaires ou sous forme de bâtonnets dans un eutectique formé d'austénite et de carbures M₇C₃. Le métal principal dans les carbures M₇C₃ est le Cr tandis que le métal principal dans les M₈C₇ est le V. On trouve les M₇C₃ principalement sous forme de bâtonnets dans l'eutectique avec l'austénite, mais également sous forme de prismes hexagonaux. Deux autres phases sont présentes en moins grande quantité dans la poudre telle qu'atomisée: (1) une phase blanche interdendritique riche en Mo et en W et (2) des M₃C. Ces deux phases n'ont pas pu être caractérisées en détail en raison de leur petite taille et de leur faible quantité. Le Tableau 1.11 résume les principales caractéristiques des phases présentes dans la poudre telle qu'atomisée.

Tableau 1.11: Principales caractéristiques des phases de la poudre TS4_{A7} après atomisation [1]

Phase	Austénite		M ₇ C ₃		M ₈ C ₇		Phase blanche	M ₃ C
Constituant	Eutectique	Dendrites primaires	Eutectique	Prismatique	Cubique	Plaquette	Interdendritique	Interdendritique
% vol.	≈ 45%v	≈ 5%v	≈ 45%v	≈ 1%v	< 2%v	< 2%v	< 1%v	n/d
Morphologie	Bâtonnet	Dendrite	Bâtonnet	Prisme hexagonal	Cubique	Lamellaire	Irrégulière	n/d
Dimensions	Ø ≈ 50 à 100 nm	Ø ≈ 1µm	Ø ≈ 50 à 100 nm	Ø ≈ 1µm	< 400 nm	L* < 2µm E* ≈ 50 à 400nm	L* < 1µm E* ≈ 100nm	n/d
Distribution	Dans le volume des particules	En périphérie des particules, en surface des précipités et inclusions	Dans le volume des particules	En périphérie des particules	Dans le volume des particules	Entre les dendrites d'austénite	Entre les dendrites eutectiques	n/d
Principaux Métaux	Fe, Cr et W	Fe et Cr	Fe, Cr, W et V	Fe, Cr et V	V, Cr, W, Fe et Mo	V, Cr, W, Fe et Mo	W, Mo, Fe, Cr et V	n/d

Après frittage et revenu (1120°C, 20min, 90%N₂/10%H₂ + 300°C, 1h, air ambiant), la microstructure du mélange étudié par Beaulieu [1] est constituée des particules TS4_{A7}, de zones martensitiques autour des particules TS4_{A7}, de zones de bainite inférieure et de zones de bainite supérieure / perlite fine dans les particules d'acier allié. La figure ci-dessous montre bien la microstructure après frittage et revenu.

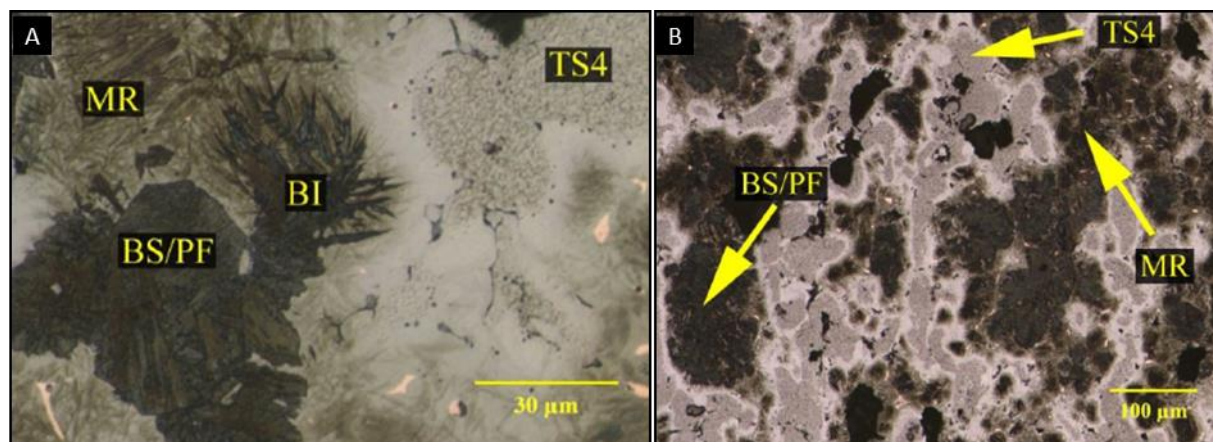


Figure 1-14: Micrographie optique d'un échantillon fritté et revenu. BI= bainite inférieure, BS= bainite supérieure, M= martensite, PF= perlite fine. A : fort grossissement, B : faible grossissement [1]

Le Tableau 1.12 résume les caractéristiques des phases constituant la poudre TS4_{A7} à l'intérieur du mélange qui a été fritté et revenu. La Figure 1-15 montre la microstructure typique de la poudre TS4_{A7} à l'intérieur du mélange qui a été fritté et revenu. La microstructure des particules TS4_{A7} dans l'échantillon fritté et revenu est constituée d'environ 50%v d'austénite, d'environ 40%v de M₇C₃ et d'environ 8%v de M₈(C,N)₇. La matrice de la poudre TS4_{A7} contient moins d'éléments d'alliage que dans l'état atomisé. Les carbures M₇C₃ se sont enrichis en Fe et en Mo et se sont appauvris en V et en W lors du frittage. Les carbures M₈C₇ ont dissous de l'azote provenant de l'atmosphère du frittage pour devenir des M₈(C,N)₇. De plus, ces carbures se sont enrichis en V et se sont appauvris en Cr et Fe.

De petits précipités riches en cuivre précipitent principalement en surface des M_7C_3 et des $M_8(C,N)_7$ lors du revenu. Le cuivre provient de la poudre de cuivre ajoutée au mélange pour optimiser le frittage.

Des aiguilles de ferrite ont également été observées dans la matrice des particules $TS4_{A7}$ des échantillons frittés et revenus.

Tableau 1.12: Caractéristiques des phases constituant la poudre $TS4_{A7}$ à l'intérieur du mélange qui a été fritté et revenu [1]

Phase	Condition	Fraction volumique	Taille	Rapports d'intensité					
				V	Cr	Fe	Cu	Mo	W
Austénite	Eutectique	$\approx 45\% v$	$\varnothing \approx 50$ à 100 nm	1.3	7.2	82.3	-	0.5	8.7
	Dendritique	$\approx 5\% v$	$\varnothing \approx 1\mu m$	1.8	9.0	87.6	-	0.2	1.3
	Fritté + revenu	$\approx 50\% v$	-	-	3.1	91	4.8	-	1.1
M_7C_3	Eutectique	$\approx 45\% v$	$\varnothing \approx 50$ à 100 nm	9.1	26.3	53.5	-	1.6	9.4
	Prismatique	$\approx 1\% v$	$\varnothing \approx 1\mu m$	11.6	33.8	51.1	-	1.4	2.1
	Fritté + revenu	$\approx 40\% v$	-	8.5	32.5	55	-	2.3	1.7
M_8C_7	Cubique	$< 2\% v$	< 400 nm	52.1	25.7	7.7	-	5.3	9.3
	Plaquette	$< 2\% v$	$L < 2\mu m$ $E \approx 50$ à 400 nm	61.1	17.4	6.6	-	5.5	9.4
	Fritté + revenu	$\approx 7.5\% v$	-	70.4	10.4	4.4	-	5.4	8.5
Phase blanche	-	$< 1\% v$	$L^* < 1\mu m$ $E^* \approx 100$ nm	5.1	11.7	22.2	-	28.1	32.9
C n	Fritté + revenu	n/d		5.6	1.5	37.4	52.7	1.2	1.6

Les rapports d'intensité ont été normalisés en excluant le carbone et l'azote.
La phase blanche et les précipités de cuivre sont de faible dimension et les rapports d'intensité incluent d'autres phases.

Il a été observé que le chrome peut diffuser à partir de la particule $TS4_{A7}$ vers la poudre d'acier allié lors du frittage. En diffusant, le chrome laisse derrière lui une région pauvre en M_7C_3 (voir Figure 1-16) et qui contient plus de $M_8(C,N)_7$. La région s'enrichit en $M_8(C,N)_7$, car le vanadium et le carbone libérés par les M_7C_3 forment de nouveaux $M_8(C,N)_7$ [1].

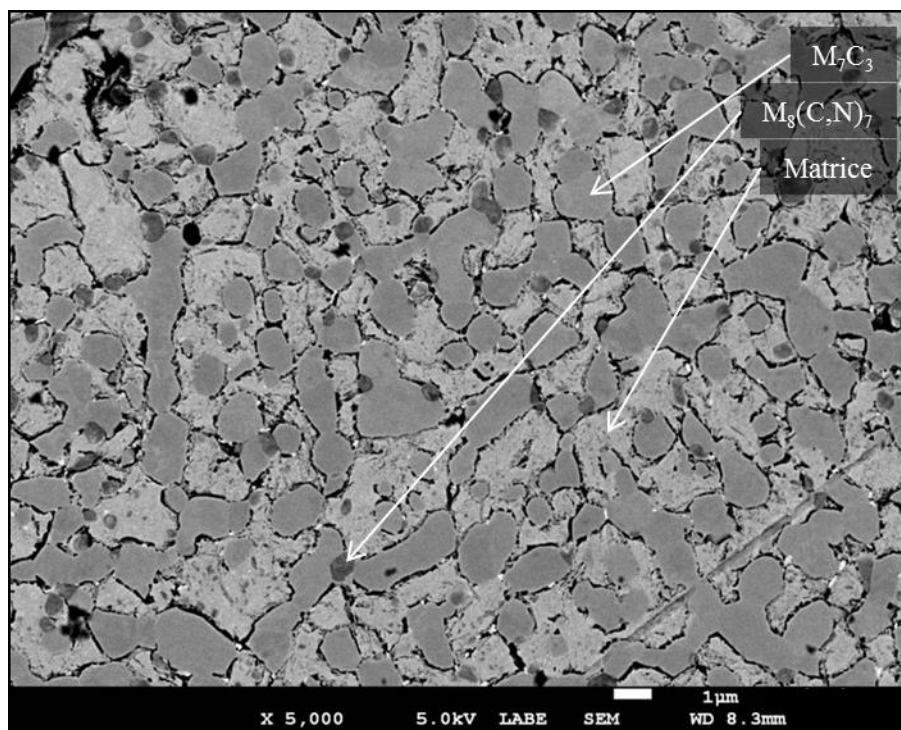


Figure 1-15: Microstructure typique de la poudre TS4_{A7} dans un échantillon fritté et revenu

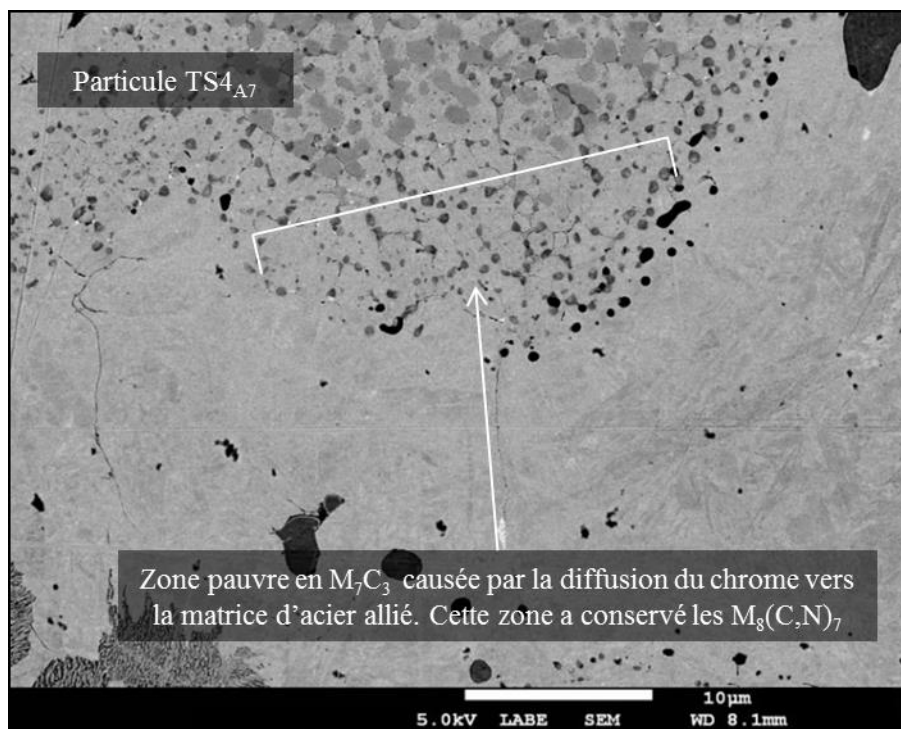


Figure 1-16: Région pauvre en carbures M_7C_3 dans un échantillon fritté

CHAPITRE 2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Les méthodes expérimentales employées dans le cadre de ce projet sont présentées dans cette section.

2.1 Méthodes en lien avec la métallurgie des poudres

Les procédures expérimentales qui ont nécessitées la manipulation d'appareils conçus pour le domaine des poudres sont présentées dans cette section.

2.1.1 Mesure de la distribution granulométrique des poudres

La distribution granulométrique des poudres a été mesurée par diffraction laser avec un granulomètre laser *Coulter LS-200*. Le fluide dispersant utilisé pour mesurer les distributions granulométriques est le méthanol. Les tests ont été conduits en conformité avec la norme ASTM B822 [35]. L'approximation de Fraunhofer [36][37] a été utilisée pour calculer la taille des particules.

2.1.2 Broyage à disques

Un concasseur et un broyeur à disques (Figure 2-1) ont été utilisés pour défaire les gâteaux de poudre produits lors des recuits. La première étape pour défaire le gâteau de poudre a été de le passer dans le concasseur. Cette étape a permis de transformer le gâteau en morceaux grossiers. Ces morceaux grossiers ont par la suite été défaits entre les disques du broyeur à disques. Un de ces disques était fixe tandis qu'un moteur entraînait une rotation de l'autre.

L'utilisateur contrôle la distance entre les disques. La friction que subit l'objet lorsqu'il passe entre les disques permet de le réduire en poudre. Tel que d'écrit dans la section 3.2, plusieurs séquences de distances entre les disques ont été testées pour défaire les gâteaux de poudre.

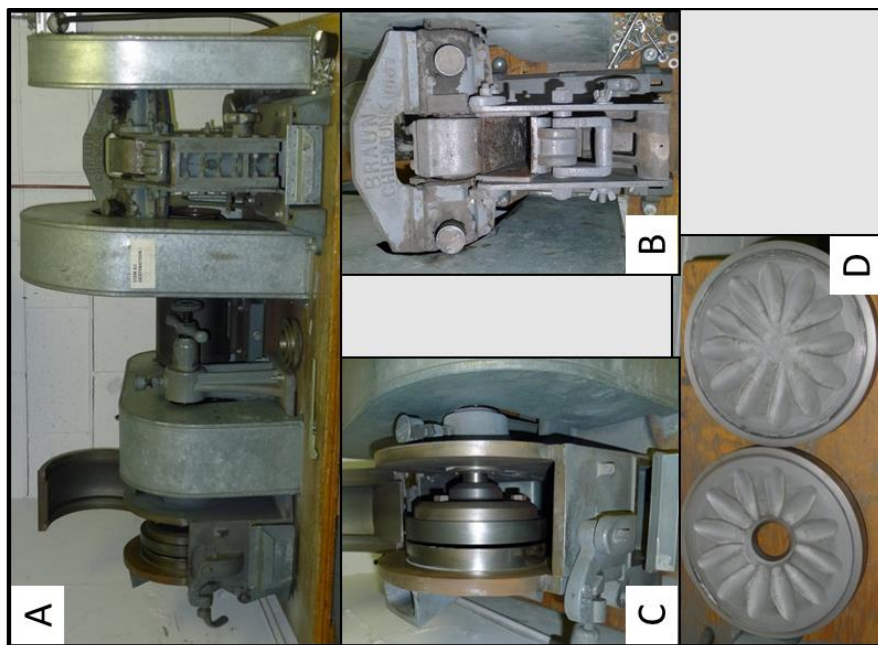


Figure 2-1: A) Broyeur à disques et concasseur; B) Concasseur vu de haut; C) Broyeur à disques; D) Disques pour broyer

2.1.3 Broyage à boulets à faible énergie

Un broyage à faible énergie a été effectué sur la poudre TS4_{A7}. Environ 3 kg de poudre et 7 kg de boulets ont été versés dans un tambour d'acier de 9dm³ (Figure 2-2). Le tambour a ensuite été déposé sur un mélangeur à rouleaux qui l'entraînait à une vitesse radiale d'environ 0.6 Hz. Les collisions entre les boulets et les particules de poudre ont permis de réduire la taille de ces particules.

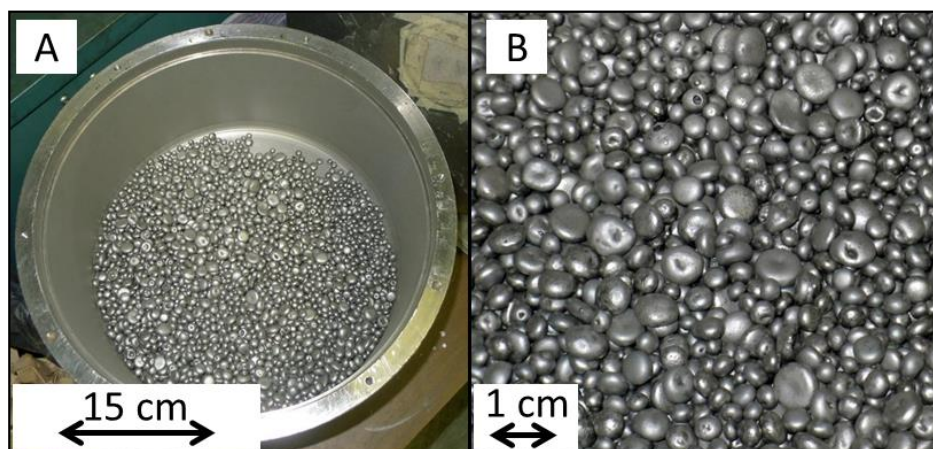


Figure 2-2: A) Tambour du broyeur à boulets à faible énergie; B) Boulets

2.1.4 Mélange des poudres

Toutes les étapes qui demandaient la manipulation de poudre était précédée d'une étape de mélange afin de maximiser les chances d'un échantillonnage représentatif du lot de poudre atomisé. Un mélange des poudres a donc été effectué: avant l'échantillonnage pour le broyage à boulets; avant les mesures d'écoulement, de densité apparente, de distribution granulométrique et avant la création des mélanges de poudres. Dans tous les cas, le mélange a été effectué à l'aide d'un mélangeur *TURBULA* de 2 litres pendant une dizaine de minutes (**Error! Reference source not found.**).

2.1.5 Mesure de l'écoulement et de la densité apparente

Les mesures du temps d'écoulement et de la densité apparente des poudres ont été effectuées conformément à la norme ASTM B212 [38] avec un débitmètre entonnoir de Hall certifié.

2.1.6 Mesure de densités (à cru et de pièces frittées)

Les mesures de densités à cru et de densités de pièces frittées ont été effectuées en 4 étapes. La barre compactée ou frittée a premièrement été pesée avec une balance qui permet une précision de $\pm 0.0005\text{g}$. Par la suite, les dimensions des barres rectangulaires ont été mesurées à l'aide d'un micromètre qui permet une précision de $\pm 0.005\text{mm}$. Ces dimensions ont ensuite été utilisées pour calculer le volume de chaque barre. La densité des barres a finalement été calculée en divisant la masse par le volume.

2.2 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la nature des principaux constituants microstructuraux présents dans les échantillons de poudre recuite. La source de radiation utilisée était celle du cuivre k_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) et la méthode de mesure était le $\theta/2\theta$. Les pics ont été identifiés par comparaison avec les données accessibles dans la base de données du logiciel utilisé pour analyser les spectres. Aucune quantification n'a été faite avec cet appareil.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant. Les plans qui diffractent respectent la loi de Bragg. La longueur d'onde de l'onde qui est diffractée est constante et connue ($\lambda_{Cu_{k\alpha 1}}$). L'angle θ est contrôlé par l'appareil. Les indices d_{hkl} sont inconnus. Les indexer permet d'identifier les phases du matériau testé. Ainsi, tout en faisant varier l'angle θ , l'appareil émet l'onde qui sera diffractée et capte les rayons diffractés. La quantité de rayons que le détecteur reçoit est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction créant ainsi un cliché de diffraction unique au matériau étudié. La configuration de l'appareil est telle que l'échantillon est fixe. En mode $\theta/2\theta$, la source et le détecteur bougent à la même vitesse le long du cercle de focalisation autour de l'échantillon pour faire varier l'angle de diffraction. La disposition des instruments et des angles est illustrée à la **Error! Reference source not found..**

2.3 Microscopie

Plusieurs microscopes ont été utilisés afin de caractériser les microstructures obtenues lors de ce projet. De plus, un détecteur de rayons X couplé à un microscope électronique à balayage a été utilisé pour identifier les éléments chimiques présents dans les constituants microstructuraux observés. Les détails des microstructures ont été révélés avec une solution composée de 4%v HNO_3 et 96%v de méthanol.

2.3.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour observer la microstructure des échantillons frittés. Elle a été utile pour identifier l'emplacement des régions composées de martensite, de perlite / bainite ou d'acier à outil par rapport à chacun des constituants microstructuraux.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer les détails plus fins des microstructures tels les carbures dans les aciers à outils, la surface des particules de poudre et les constituants microstructuraux fins comme la bainite et la martensite.

L'utilisation du signal fourni par les électrons rétrodiffusés (électrons primaires qui ressortent de l'échantillon) a permis d'observer un contraste causé par la différence de numéro atomique des différentes zones de la microstructure. Les constituants microstructuraux qui ont un numéro atomique faible apparaissent foncés sur l'image tandis que ceux qui ont un numéro

atomique plus élevé sont plus clairs. L'utilisation du signal fourni par les électrons secondaires (électrons éjectés de l'échantillon par des électrons primaires ou rétrodiffusés) a permis d'observer la topographie des échantillons.

Les observations microstructurales ont été conduites au microscope électronique à balayage de *JEOL* (modèle JSM 7600) avec une tension d'accélération de 5keV et une distance de travail de 8mm. Le modèle JSM 7600 est muni d'un canon à effet de champ. Les détecteurs utilisés étaient les détecteurs LABE et LEI.

2.3.3 Spectrométrie des rayons X en sélection d'énergie (EDS)

La spectrométrie à dispersion des énergies a été utilisée conjointement au MEB pour identifier les éléments présents dans les principaux constituants microstructuraux. Les électrons primaires envoyés sur l'échantillon observé interagissent de plusieurs façons avec lui. Une de ces interactions consiste à ioniser les atomes qui font partie de l'échantillon. Un rayon X peut être créé suite à des transitions électroniques. La technique EDS jumelée à la technique MEB est très utile puisqu'elle permet d'exécuter des microanalyses chimiques de régions dont l'endroit est précisément connu. Les analyses EDS ont été conduites à une tension d'accélération de 15keV avec un MEB muni d'un filament de tungstène.

Des ratios d'intensité ont été calculés à partir des spectres EDS obtenus. Typiquement, les éléments chimiques utilisés pour le calcul de tels ratios sont le Fe, le Cr, le V, le Mo et le W. L'énergie utilisée pour un élément chimique dans le calcul de ces ratios correspond à sa raie dominante dans le spectre. Pour le fer, le Cr et le V il s'agit de la raie $k\alpha$. Pour le Mo il s'agit de la raie $L\alpha$. Pour le W il s'agit de la raie $M\alpha$. Le bruit de fond a été soustrait de chacune des intensités. De plus, puisque l'énergie des raies V $k\beta$ et Cr $k\alpha$ sont très similaires, une déconvolution des gaussiennes représentant ces raies a été exécutée pour en extraire l'intensité de la raie Cr $k\alpha$. La formule suivante a été utilisée pour calculer les ratios d'intensité :

$$\text{Équation 2-1, Ratio d'intensité : } Ratio = \frac{I_e}{\sum I_e}$$

où I_e est l'intensité d'un élément et $\sum I_e$ est un élément (Fe, Cr, V, Mo, W).

Les ratios d'intensité permettent d'estimer la teneur en élément chimique d'un constituant microstructural. Un exemple d'un calcul de ratios d'intensité est présenté ci-dessous.

2.3.4 Analyse d'images

Les analyses d'images réalisées pour déterminer le pourcentage des constituants microstructuraux dans les microstructures ont été effectuées à l'aide du logiciel gratuit *JMicroVision* [39].

2.4 Mesure de macrodureté

Les mesures de macrodureté réalisées sur les échantillons frittés ont été effectuées dans les conditions suivantes: pointe de diamant en forme de cône et charge de 588N. L'échelle HRA a été utilisée puisqu'elle couvre une plage très intéressante de valeurs de dureté tant en HRC qu'en HRB. L'appareil utilisé était le ATK-600 de chez *Atashi*.

2.5 Mesure de microdureté

Les mesures de microdureté ont été effectuées avec un appareil construit par la compagnie *Matsuzawa* et le logiciel d'analyse d'images de *Clemex / Scientific Image Analysis for Microscopy*.

La sensibilité de cette technique diminue lorsque la taille de l'empreinte de microdureté diminue puisque l'erreur relative sur la mesure de l'empreinte augmente lorsque sa taille diminue. Ainsi, il est essentiel d'obtenir les empreintes les plus grandes possible.

Deux conditions doivent être respectées pour que la mesure soit conforme à la norme ASTM E384:

- 1) la diagonale d'une empreinte de microdureté doit mesurer minimalement 20 μ m.
- 2) la distance entre 2 empreintes (ou entre l'empreinte et le bord de l'échantillon) doit être 2.5 fois la diagonale de la plus grande empreinte (Figure 2-3) [40].

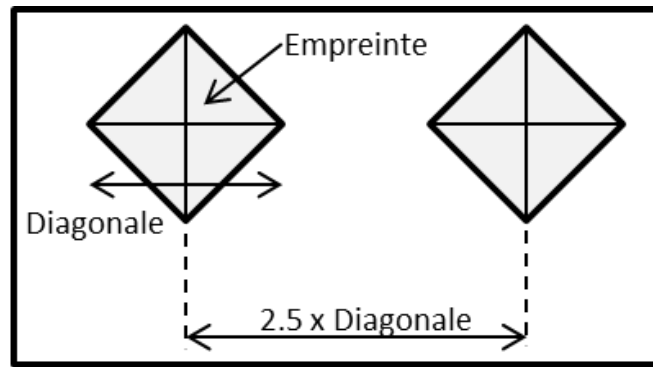


Figure 2-3: Distance minimale entre deux empreintes ou entre une empreinte et le bord de l'échantillon [40]

Pour ce projet, les mesures de microdureté sont principalement exécutées sur des particules de poudre. La taille moyenne des particules de la poudre utilisée (poudre TS4_{A7}) est de 85µm. Ceci implique que la taille maximale des empreintes doit être de 17µm ($85/(2 \times 2.5) = 17$) pour respecter la deuxième condition de la norme ASTM E384. Ce résultat montre qu'il est impossible de satisfaire les deux conditions à la fois. Soit la première condition est respectée et la distance entre la mesure et la surface de la particule n'est pas respectée. Soit la deuxième condition est respectée et l'empreinte est plus petite que 20µm.

La première condition (diagonale > 20µm) sert principalement à assurer une lecture de la mesure avec une faible erreur relative. La deuxième condition (distance entre deux empreintes > 2.5*diagonale) sert à éviter que le champ de déformation plastique de l'empreinte soit affecté par autre chose que le matériau. Il a été décidé de respecter la deuxième condition et de porter une attention particulière à la mesure des diagonales des empreintes.

Les mesures de microdureté dont la taille des empreintes est inférieure à 20µm ne peuvent être comparées entre elles si la charge employée change d'une mesure à une autre. Étant donné que les empreintes obtenues dans ce travail mesureront 17µm et moins, il est impératif d'utiliser la même charge pour toutes les mesures [40].

Pour déterminer la charge à employer, la taille d'une empreinte de microdureté a été estimée en fonction de la dureté et de la charge employée pour le test. La relation utilisée pour ces calculs est présentée à l'Équation 2-2. Cette relation a été ajustée pour les dimensions du diamant utilisé avec l'appareil. La taille des empreintes a été estimée pour une gamme de valeur

de microduretés typiquement rencontrées. Les résultats des calculs présentés dans le Tableau 2.1 montrent que seulement les charges de 25gf et 50gf permettent de respecter une taille d'empreinte maximale de 17µm. Puisqu'il est possible que certains lots de poudre soient poreux et nécessitent une taille d'empreinte plus faible, la charge de 25gf a été préférée à la charge de 50gf bien qu'elle donne des empreintes légèrement plus petites. L'unité Vickers associée à ce test est le HV_{0.025}. Le temps de maintien lors de la mesure de microdureté est de 10 secondes.

$$\text{Équation 2-2 : } HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \rightarrow d = \sqrt{1854.4 \frac{P}{HV}}$$

Où d = diagonale de l'empreinte, P = charge employée, HV = dureté mesurée [40].

Tableau 2.1: Tailles d'empreintes estimées à partir de l'Équation 2-2.

P	5	25	50	100	500
HV	gf	gf	gf	gf	gf
1000	3	7	10	14	30
800	3	8	11	15	34
600	4	9	12	18	39
500	4	10	14	19	43
450	5	10	14	20	45
400	5	11	15	22	48
350	5	12	16	23	51

2.6 Mesure de la friabilité du gâteau

Pour chaque traitement thermique, la poudre a été versée dans un creuset et insérée dans le four. Lors du recuit, cette poudre est soumise aux mêmes forces que celles rencontrées lors du frittage (voir section 1.2.3). Ainsi, le recuit crée un gâteau qu'il faut défaire mécaniquement en poudre avant de poursuivre le procédé de fabrication. La facilité avec laquelle ce gâteau est défait en poudre est appelée la friabilité. L'effort mécanique nécessaire pour défaire le gâteau est caractérisé par l'indice de friabilité.

Un essai de mesure de l'indice de friabilité consiste à laisser tomber un poids sur le gâteau et à noter à quel essai ce gâteau est réduit en poudre. Ces essais sont divisés en quatre niveaux qui ont chacun une énergie potentielle différente (voir Tableau 2.2). L'énergie potentielle augmente de façon linéaire à chaque niveau. Trois essais sont effectués avant de passer à un niveau supérieur.

Par exemple, un indice de friabilité de 5 signifie que 5 essais ont été nécessaires afin de faire le gâteau en poudre. Cela signifie que trois essais au niveau #1 ($0.059 \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$) ainsi que deux essais au niveau #2 ($0.118 \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$) ont été exécutés avant de réussir à défaire le gâteau en poudre.

Les essais de mesure de friabilité sont constitués de 4 niveaux et de 3 essais par niveau ce qui signifie que le nombre d'essais maximal est 12. Cependant, si le gâteau n'est pas réduit en poudre après 12 essais, les essais continuent d'être exécutés au niveau #4 jusqu'à ce que le gâteau devienne de la poudre. Ainsi, pour mesurer un indice de friabilité de 20, il faut conduire les 3 essais à chacun des 4 niveaux (total de 12 essais) et continuer avec 8 essais supplémentaires au niveau #4 ($0.235 \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$) pour un total de 20 essais.

Tableau 2.2: Séquence des essais pour les tests de friabilité

Niveaux	Masse (g)	Hauteur de chute (cm)	Énergie potentielle ($\frac{kg \cdot m^2}{s^2}$)	
1	75	8	0.059	
2	150	8	0.118	=2*0.059
3	150	12	0.176	=3*0.059
4	150	16	0.235	=4*0.059

CHAPITRE 3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Tel que mentionné dans l'introduction, l'objectif du travail de recherche exposé dans ce document est d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4_{A7} dans le but 1) d'en augmenter la fraction volumique dans les mélanges ou 2) d'augmenter la densité des pièces fabriquées avec le mélange présentement utilisé en industrie. Ultimement, on s'attend à ce que ces changements procurent une meilleure résistance à l'usure et une meilleure dureté que le mélange tel qu'il est présentement utilisé. Plusieurs méthodes ont été investiguées afin d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4_{A7}. La première méthode présentée est le développement et l'utilisation d'un traitement thermique de type recuit pour minimiser la dureté de la poudre TS4_{A7}. La deuxième méthode présentée est le broyage à boulets à faible énergie. Finalement, le pourcentage de carbone de la poudre TS4 a été diminué afin d'en mesurer l'effet sur la compressibilité. De plus, des mélanges similaires à ceux présentés par Beaulieu [1] ont été produits avec la poudre recuite pour fin de comparaisons. Pour les raisons expliquées à la section 1.2.2, des mesures de microdureté ont été utilisées pendant la phase du développement du recuit dans le but d'estimer la compressibilité relative de la poudre suite aux recuits.

3.1 Traitement thermique de recuit

Plusieurs traitements thermiques de type recuit ont été menés avant d'obtenir le recuit optimal HT45_{opt} pour la poudre TS4_{A7}. L'une des étapes dans la recherche du meilleur traitement thermique a été d'utiliser la planification et l'analyse statistique d'expériences (**DOE** pour l'équivalent anglais « *Design Of Experiment* »). La DOE a été très utile pour cerner les paramètres de recuit les plus significatifs ainsi que pour déterminer la valeur de chacun de ces paramètres qui permet de minimiser la dureté de la poudre et l'indice de friabilité du gâteau (voir section 2.6 pour définition de la friabilité).

Un schéma du type de recuit étudié dans le cadre de ce travail est présenté à la Figure 3-1. Le recuit est constitué d'un premier plateau à la température T_1 (°C) de durée t_1 (h). Ce plateau est suivi d'un refroidissement Δ (°C/h) et d'un second plateau à la température T_2 (°C) de durée t_2 (h). L'effet de chaque paramètre de traitement thermique est étudié dans les sections suivantes.

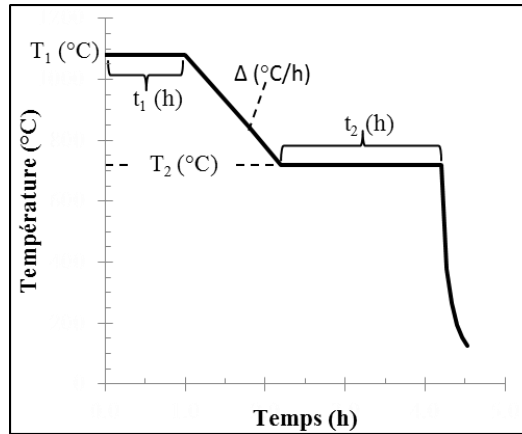


Figure 3-1: Schéma du traitement thermique de recuit

3.1.1 Planification d'expériences et analyse statistique des résultats

3.1.1.1 Facteurs expérimentaux et plan d'expériences

Dans une analyse DOE, l'effet des facteurs expérimentaux sur la ou les réponses expérimentales est étudié et quantifié. Les facteurs expérimentaux étudiés dans ce travail sont les paramètres de traitement thermique (T_1 , t_1 , Δ , T_2 , t_2). Pour limiter le nombre d'essais à réaliser, un de ces facteurs est maintenu constant dans le plan d'expériences. De plus, uniquement des plans fractionnaires à deux modalités par facteur ont été utilisés. Le nombre de modalités correspond au nombre de valeurs testées par facteur expérimental. Des tests au milieu de l'espace expérimental ont été répétés afin d'estimer l'erreur expérimentale. Ainsi, les plans étudiés comportaient un total de 10 essais (voir Équation 3-1).

$$\text{Équation 3-1: } 2^{\left(\frac{4_{\text{facteurs}} - 1_{\text{plan fractionnaire}}}{\text{modalités par facteur}}\right)} + 2_{\text{essais au centre}} = 2^3 + 2 = 10 \text{ essais}$$

Les facteurs expérimentaux secondaires maintenus le plus possible constants d'une expérience à une autre sont le taux de préchauffe du four (900°C/h), le temps alloué au four pour atteindre un équilibre thermique avant l'insertion de l'échantillon de poudre (45min), le taux de refroidissement suite au second plateau (dans l'atmosphère de recuit, creuset retiré de la zone chaude du four), le type de four (tubulaire), la quantité de poudre traitée (25g), le type et la forme de creuset (Coors Tek® #60036), la composition chimique et le débit du gaz protecteur lors du recuit (argon, ≈3.5 SCFH).

3.1.1.2 Les réponses expérimentales (propriétés mesurées)

Les réponses mesurées après chaque traitement thermique sont 1) l'indice de friabilité du gâteau et 2) la microdureté de la poudre. La méthode utilisée pour mesurer ces réponses est expliquée dans les sections 2.4 (P. 39) et 2.6. (P. 41). Le but de cette étude est de minimiser la dureté ainsi que l'indice de friabilité. Cependant, il y a une contradiction entre ces deux objectifs.

En effet, le premier objectif est de minimiser la dureté de la poudre. Pour ce faire, il est fort probable qu'un maintien à une température T_1 très élevée suivi d'un refroidissement très lent permettront d'obtenir une microstructure grossière qui minimisera la dureté. Cependant, les forces de frittage lors d'un tel recuit seront très importantes. Ainsi, suite à un tel recuit, la poudre se comportera comme un solide très difficile à retransformer en particules: l'indice de friabilité sera élevé. Les plans d'expériences permettront d'estimer les valeurs de paramètres de recuit (à l'intérieur de l'espace expérimental étudié) qui permettront d'obtenir le meilleur compromis possible entre une microdureté faible et un indice de friabilité faible.

Quelques diagrammes de Pareto sont présentés dans cette section (Figure 3-2, P. 47 et Figure 3-3, P. 49). Ces diagrammes permettent de classer par ordre d'importance les causes d'un phénomène. En général, les causes sont en fait les facteurs expérimentaux (p. ex. T_1 et Δ) et un phénomène est une réponse expérimentale (p. ex. la dureté). Dans ces diagrammes, la taille d'une barre est proportionnelle à la valeur absolue de son coefficient de corrélation sans dimension. Ce coefficient est calculé lors de l'analyse statistique des résultats. Ainsi, plus la barre est grosse, plus la cause que représente cette barre a un effet important sur le phénomène. De plus, une ligne verticale pointillée se trouve sur ce diagramme. Cette ligne représente la valeur-p (p-value en anglais) imposée lors du calcul des coefficients de corrélation. Elle permet de vérifier visuellement si la valeur d'un coefficient de corrélation est statistiquement significative. Un coefficient de corrélation est jugé statistiquement significatif par rapport à la corrélation auquel il participe lorsque la barre qui lui correspond coupe la ligne verticale pointillée qui apparaît sur le diagramme de Pareto. Tel qu'indiqué dans les diagrammes de Pareto, la valeur-p utilisée dans ce travail est de 0.05.

3.1.1.3 Premier plan d'expériences

Les valeurs des facteurs du premier plan d'expériences ainsi que les résultats qui sont rattachés à chaque expérience sont présentés dans le Tableau 3.1. Le tableau de l'analyse de la variance ainsi que le modèle mathématique utilisé pour calculer ledit tableau sont présentés en ANNEXE 1.

L'espace expérimental du premier plan d'expériences est plutôt étroit pour la plupart des facteurs expérimentaux. Par exemple, l'écart entre la valeur inférieure et la valeur supérieure du facteur T_1 n'est que de 30°C. L'étroitesse de l'espace expérimental fait en sorte que les réponses mesurées ne sont pas assez différentes les unes des autres pour séparer leur effet de l'erreur expérimentale lors de l'analyse statistique des résultats. Ainsi, une des conclusions tirée de ce plan d'expériences est qu'aucun des facteurs étudiés n'a d'effet significatif sur la dureté de la poudre et sur l'indice de friabilité. Cette conclusion est le résultat de l'étroitesse de l'espace expérimental étudié. Un second plan d'expériences plus étendu permettra d'obtenir des conclusions plus intéressantes.

Tableau 3.1: Facteurs et résultats expérimentaux du premier plan d'expériences

# Exp.	T_1 (°C)	t_1 (h)	Δ (°C/h)	t_2 (h)	T_2 (°C)	Durée recuit (h)	Dureté (HV _{0.025})	Indice friabilité
PHT1.01	950	4	20	2	720	18.0	493	8
PHT1.02	980	4	20	2	740	18.5	490	14
PHT1.03	950	4	40	2	740	11.8	491	5
PHT1.04	980	4	40	2	720	13.0	475	7
PHT1.05	950	4	20	4	740	19.0	495	6
PHT1.06	980	4	20	4	720	21.5	472	11
PHT1.07	950	4	40	4	720	14.3	501	7
PTH1.08	980	4	40	4	740	14.5	482	12
PHT1.09	965	4	30	3	730	15.3	481	8
PHT1.10	965	4	30	3	730	15.3	487	9

Les résultats obtenus lors du premier plan d'expériences ont permis de planifier un second plan d'expériences plus significatif d'un point de vu statistique. Premièrement, les diagrammes de Pareto présentés à la Figure 3-2 montrent contre toute attente que le taux de refroidissement est le facteur qui a le moins influencé la dureté. Ce résultat permet de conclure que l'effet du taux de refroidissement doit être étudié sur une plus grande plage de valeurs pour que celui-ci ait un effet appréciable sur les réponses. Deuxièmement, la friabilité des gâteaux était tout à fait satisfaisante pour toutes les expériences du premier plan d'expérience. Cette observation permet de conclure qu'il est probablement possible d'obtenir des gâteaux relativement friables avec des indices de friabilité plus élevés. Finalement, l'analyse de la variance indique que la température T_2 devrait être minimisée pour obtenir la dureté la plus faible possible. Ainsi, le facteur T_2 sera maintenu constant à 720°C dans le second plan d'expériences. Cela permettra de faire varier le facteur t_2 qui a été maintenu constant lors du premier plan d'expériences.

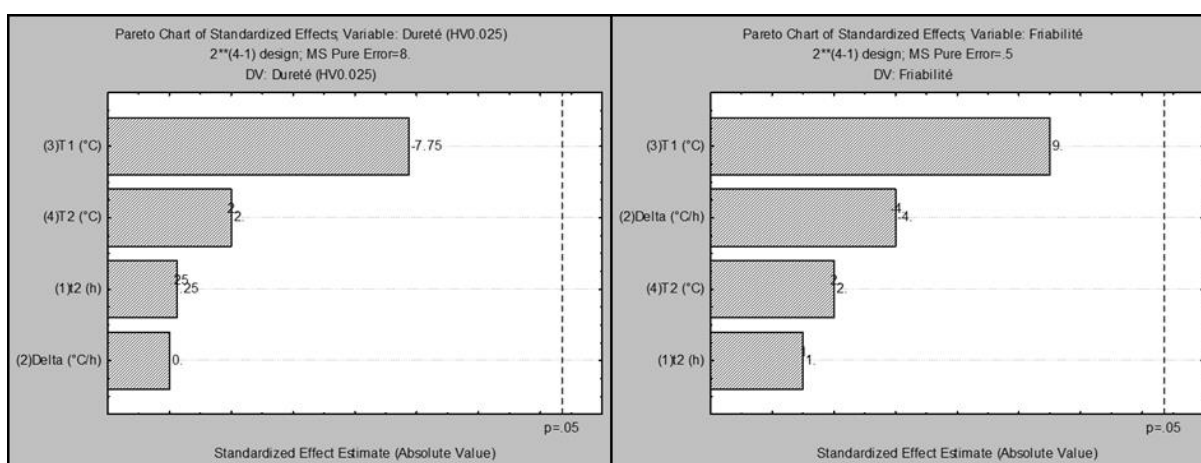


Figure 3-2: Diagrammes de Pareto pour le premier plan d'expériences.

Gauche = Microdureté, Droite = Indice de friabilité

3.1.1.4 Second plan d'expériences

Les valeurs des facteurs du second plan d'expériences ainsi que les résultats qui sont rattachés à chaque expérience sont présentés dans le Tableau 3.2. Le tableau de l'analyse de la variance ainsi que le modèle mathématique utilisé pour calculer le tableau sont présentés en Annexe 1.

Tableau 3.2: Facteurs et résultats expérimentaux du deuxième plan d'expériences

# Exp.	T_1 (°C)	t_1 (h)	Δ (°C/h)	t_2 (h)	T_2 (°C)	Durée recuit (h)	Dureté (HV _{0.025})	Indice friabilité
PHT2.01	1000	0.25	50	0	720	6.4	513	4
PHT2.02	1000	0.25	300	8	720	9.7	528	0
PHT2.03	1000	1.75	50	8	720	15.9	472	6
PHT2.04	1000	1.75	300	0	720	3.2	533	2
PHT2.05	1090	0.25	50	8	720	16.2	455	25
PHT2.06	1090	0.25	300	0	720	2.0	487	6
PHT2.07	1090	1.75	50	0	720	9.7	425	40
PHT2.08	1090	1.75	300	8	720	11.5	438	20
PHT2.09	1045	1	175	4	720	7.4	464	10
PHT2.10	1045	1	175	4	720	7.4	468	11

Le Tableau 3.2 montre que l'espace expérimental du second plan d'expériences était assez large pour obtenir une bonne variation des résultats. Par exemple, le recuit PHT2.07 a donné une microdureté de 425HV_{0.025} et un indice de friabilité de 40 tandis que le recuit PHT2.02 a donné une microdureté de 528HV_{0.025} et un indice de friabilité de 0. Ces résultats ont pour effet de rendre les facteurs étudiés statistiquement significatifs dans le modèle mathématique développé.

Les diagrammes de Pareto présentés à la Figure 3-3 montrent que la plupart des facteurs étudiés influencent significativement les réponses mesurées. Par exemple, la température T_1 du premier plateau est le facteur qui influence le plus les réponses. Par la suite, le taux de refroidissement est le deuxième facteur qui influence le plus les réponses. Le troisième facteur le plus important est la durée du premier plateau. Finalement, la durée du second plateau t_2 n'influence pas significativement les réponses.

Les résultats du second plan d'expériences montrent que T_1 est le facteur le plus important pour contrôler la microdureté de la poudre et la friabilité du gâteau. Ensuite, puisque t_2 n'affecte pas de manière significative la microdureté de la poudre et la friabilité du gâteau, sa valeur est minimisée de façon à réduire la durée du recuit. Les facteurs Δ et t_1 ont un effet plus modéré que T_1 sur les réponses.

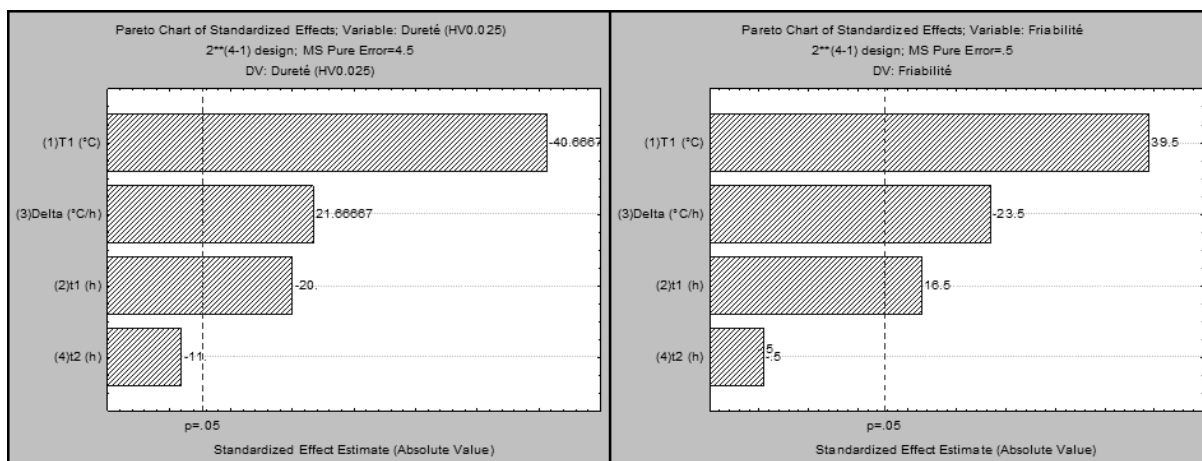


Figure 3-3: Diagrammes de Pareto pour le deuxième plan d'expériences
 Gauche = Microdureté, Droite = Indice de friabilité

Après avoir conduit toutes ces expériences et apprécié la friabilité de chacun des gâteaux de recuit produits, quelques hypothèses peuvent être posées sur la valeur d'indice de friabilité à viser. Premièrement, un indice de friabilité de 40 semble être associé à un gâteau trop peu friable. Deuxièmement, un indice de friabilité plus petit que 15 donne un gâteau très friable qui sera probablement très facilement broyé au broyeur à disques. De plus, les valeurs de microduretés intéressantes (microduretés plus faibles que 450 HV_{0.025}) sont toutes associées à un indice de friabilité plus grand que 15 (voir Figure 3-4). Ces résultats permettent de conclure que de viser un indice de friabilité entre 15 et 25 donnerait une microdureté et un indice de friabilité intéressants.

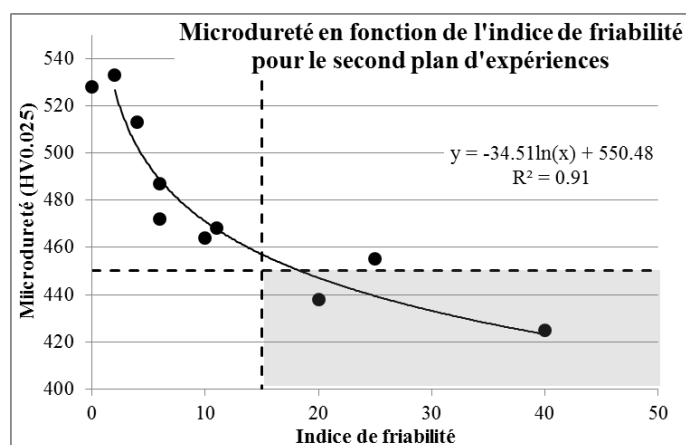


Figure 3-4: Microdureté en fonction de l'indice de friabilité pour le second plan d'expériences

Il est possible d'utiliser les modèles mathématiques générés avec le second plan d'expériences (voir ANNEXE 2) pour visualiser l'effet des facteurs les plus importants sur l'indice de friabilité et la microdureté. Pour ce faire, il faut fixer une valeur pour tous les facteurs sauf deux. Les deux facteurs qui ne sont pas fixés varieront selon les axes X et Y.

Quatre facteurs expérimentaux varient dans le second plan d'expériences : T_1 , t_1 , Δ , t_2 . Parmi ces facteurs, t_2 est le moins significatif et varie entre 0 et 8. Dans le but d'obtenir un recuit de courte durée, t_2 est fixé à 2h. Parmi ces facteurs, t_1 et Δ influencent de manière similaire la dureté. Cependant, lorsque Δ est lent, la durée du recuit peut devenir très longue et affecte la friabilité du gâteau. Ainsi, Δ est fixé à sa limite supérieure : 300°C/h. T_1 est le facteur le plus significatif et n'est donc pas fixé.

Un graphique par réponse expérimentale est ainsi obtenu. L'axe des X et l'axe des Y de ces graphiques sont respectivement T_1 et t_1 . L'axe des Z d'un de ces graphiques est la microdureté tandis que l'axe des Z de l'autre graphique est l'indice de friabilité. Ces deux graphiques sont présentés à la Figure 3-5.

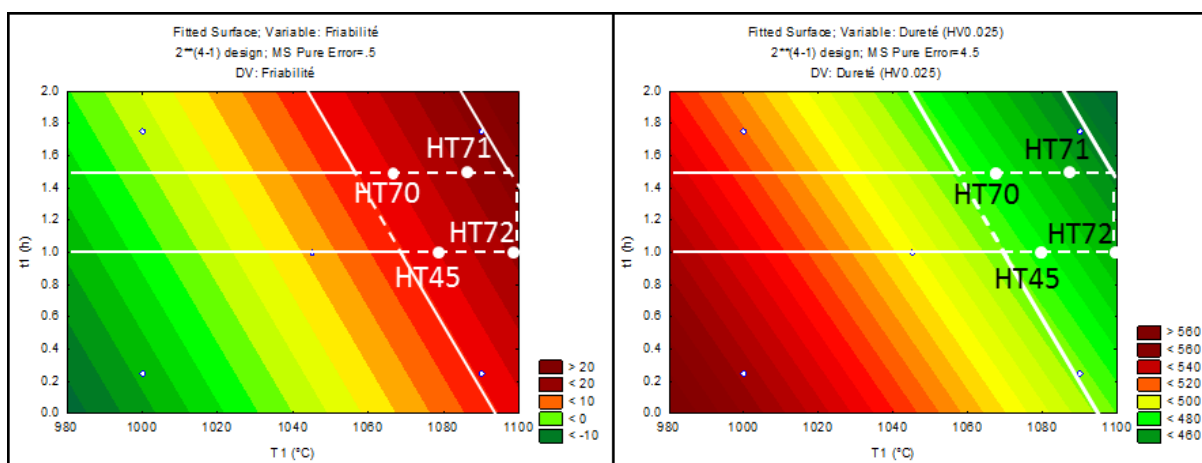


Figure 3-5: Graphique des réponses friabilité (gauche) et microdureté (droite) telles que modélisées avec l'analyse statistique des résultats du 2^e plan d'expériences ($t_2=2h$, $\Delta=300^\circ\text{C/h}$)

Les lignes blanches suggérées sur les graphiques de la Figure 3-5 ont premièrement été dessinées sur le graphique de l'indice de friabilité (gauche) puis transférées sur le graphique de la microdureté (droite). Les lignes blanches diagonales ont été dessinées à des valeurs d'indice de friabilité de 15 et de 25. Les lignes horizontales ont été dessinées pour des durées t_1 allant de 1h à 1h30min. La zone encadrée de tirets représente la zone dans laquelle un recuit intéressant pourrait survenir. Les points blancs représentent tous un recuit qui a le potentiel de donner une bonne microdureté et un bon indice de friabilité. Ces quatre recuits ont été exécutés et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.3. Les résultats montrent que le recuit HT45 est le recuit qui donne la poudre la moins dure. La Figure 3-5 prévoyait une diminution de la dureté pour les recuits les plus à droite dans ladite figure. Le contraire a cependant été observé. Les plans d'expériences peuvent donc être très utiles, mais il faut les utiliser avec prudence et toujours vérifier les résultats qu'ils génèrent avec des expériences supplémentaires.

Tableau 3.3: Paramètres et résultats des quatre recuits supplémentaires représentés par un point blanc dans la Figure 3-5. L'atmosphère de ces recuits est l'argon.

# Exp.	T_1 (°C)	t_1 (h)	Δ (°C/h)	t_2 (h)	T_2 (°C)	Durée recuit (h)	Dureté (HV _{0.025})	Indice friabilité
HT45	1080	1.0	300	2	720	4.20	438	22
HT70	1070	1.5	300	2	720	4.66	447	23
HT71	1090	1.5	300	2	720	4.73	449	37
HT72	1100	1.0	300	2	720	4.27	446	36

Deux derniers recuits ont finalement été exécutés. Ces recuits (HT73 et HT63) étaient basés sur le recuit optimisé. Cependant, le recuit HT73 avait un refroidissement lent ($\Delta=20$ au lieu de 300°C/h) et le recuit HT63 n'avait pas de second plateau ($t_2=0$ h). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.4. Le recuit avec refroidissement lent donne la microdureté la plus faible obtenue pour la poudre TS4_{A7} (411 HV_{0.025}). Cependant, l'indice de friabilité qui en résulte est également le plus élevé (55). Le recuit HT63, pour lequel $t_2=0$ h, est également intéressant puisqu'il a une durée totale de 2.20h et qu'il donne une microdureté de 472 HV_{0.025}.

Tableau 3.4: Recuits HT45 modifiés. HT73 → refroidissement lent, HT63 → sans second plateau.

Sous argon.

# Exp.	T_1 (°C)	t_1 (h)	Δ (°C/h)	t_2 (h)	T_2 (°C)	Durée recuit (h)	Dureté (HV _{0.025})	Indice friabilité
HT45	1080	1.0	300	2	720	4.20	438	22
HT73	1080	1.0	20	2	720	21	411	55
HT63	1080	1.0	300	0	720	2.20	472	24

Finalement, les résultats obtenus montrent que le recuit HT45 est un recuit qui optimise la dureté de la poudre TS4_{A7} et la friabilité du gâteau obtenu après recuit. Un meilleur recuit existe peut-être à l'extérieur de l'espace expérimental qui a été exploré. Cependant, les limites atteintes dans le cadre de cette analyse permettent de croire que le recuit HT45 est probablement celui qui permet d'obtenir un des meilleurs compromis entre la dureté de la poudre et la friabilité du gâteau. Le recuit HT45 sera désigné HT45_{opt} pour signifier qu'il s'agit du recuit optimal et pour le distinguer des autres recuits.

3.1.2 Microstructure typique de la poudre TS4_{A7} recuite sous argon (HT45_{opt})

La Figure 3-6 (P. 53) présente la microstructure qui résulte du traitement thermique optimal HT45_{opt}. La Figure 3-7 (P. 53) montre la ferrite de la microstructure à plus fort grossissement. Des analyses d'images effectuées avec le logiciel *JMicroVision* ont permis d'estimer le pourcentage volumique des phases (voir Figure 3-8). La microstructure contient environ 32%v de carbures alliés de type M₇C₃ dont la taille varie entre 0.8 et 3µm. Elle contient également environ 7%v de carbures alliés de type M₈C₇ dont la taille varie entre 0.1 et 0.6 µm. La microstructure est complétée d'un réseau de ferrite polyphasé qui englobe les carbures. Le pourcentage volumique de ce réseau est d'environ 61%v.

La Figure 3-9 (P. 55) présente le spectre obtenu par diffraction des rayons X (XRD) pour cette microstructure. Ce spectre a permis de confirmer les phases qui constituent la microstructure. Des analyses EDS présentées à la Figure 3-10 (P. 56) et des ratios d'intensité calculés à partir de ces spectres EDS (Tableau 3.5) ont permis de déterminer les éléments qui constituent les phases de la microstructure. Ces résultats permettent de conclure que les carbures M_7C_3 sont principalement alliés au chrome et que les carbures M_8C_7 sont principalement alliés au vanadium. Le Tableau 3.6 fait un résumé des phases discutées dans ce paragraphe.

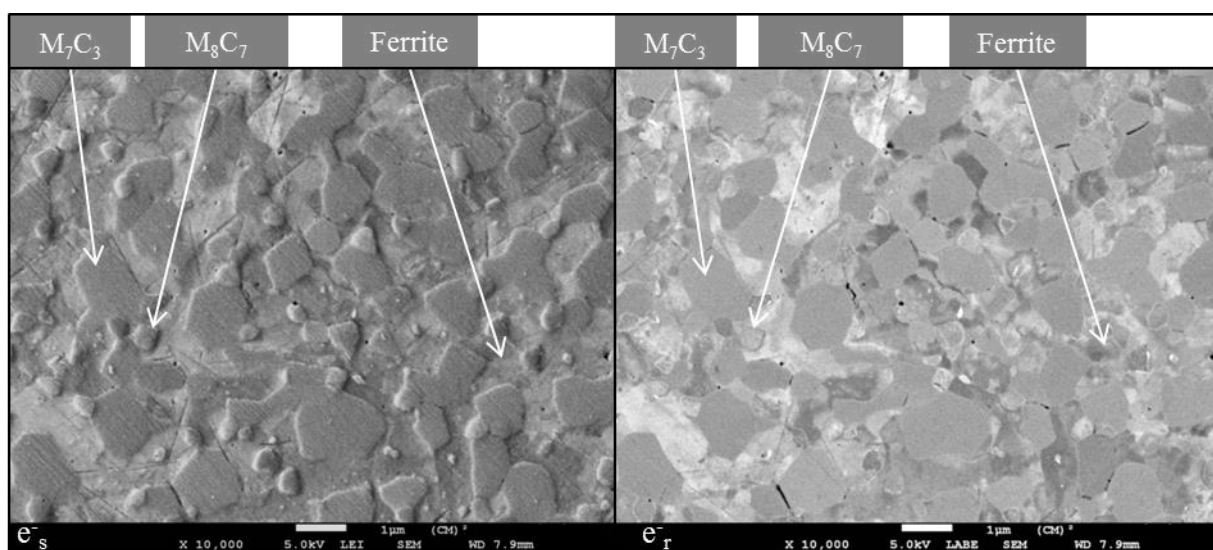


Figure 3-6: Microstructure typique de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45_{opt} sous argon.

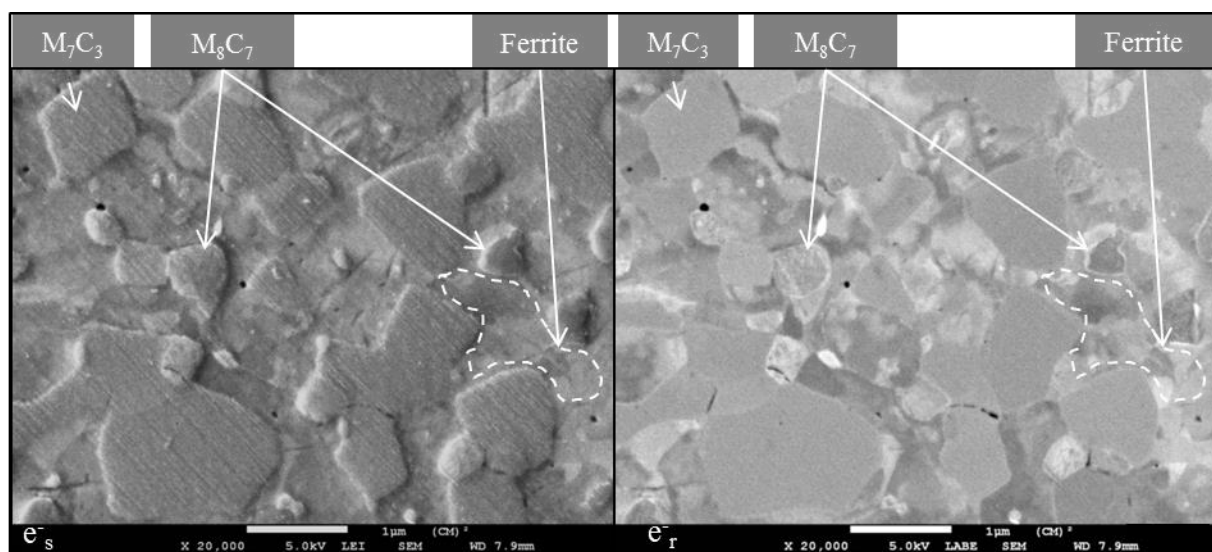


Figure 3-7: Microstructure typique de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45_{opt} sous argon

La microdureté de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45_{opt} est de 438 ± 22 HV_{0.025}. Cette dureté équivaut à 72.7 ± 1.0 HRA selon la norme ASTM E140 – 07 [29]. La microdureté de la poudre TS4_{A7} avant recuit est de 935 ± 51 HV_{0.025} (85.6 ± 0.9 HRA).

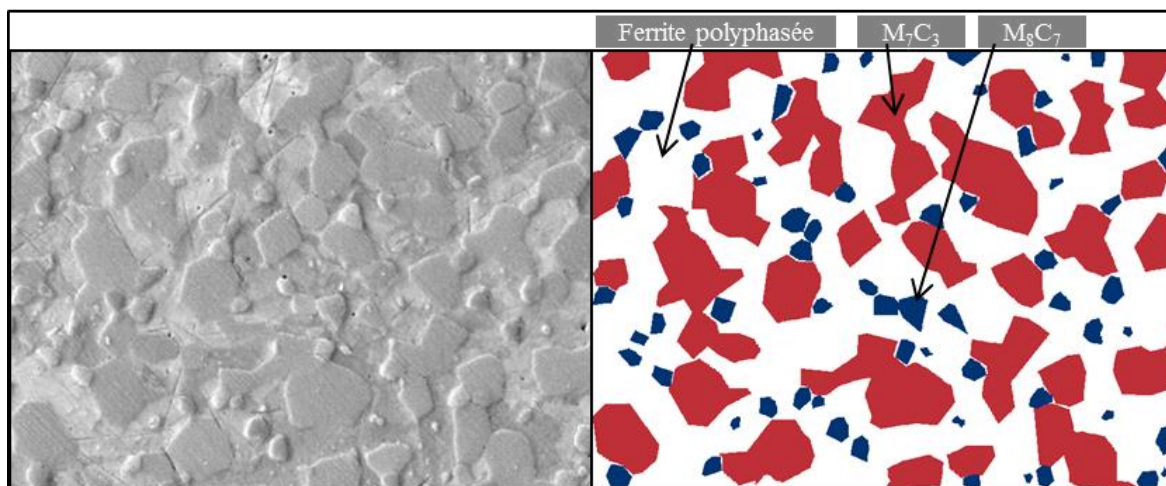


Figure 3-8: Résultat de l'analyse d'images pour estimer le %v des phase de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45_{opt} sous argon

Tableau 3.5: Ratios d'intensités calculés avec les analyses EDS mesurées sur les constituants microstructuraux de la poudre TS4_{A7} HT45 argon

	M₇C₃		M₈C₇		Ferrite	
Raie	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)
W M α	5202	3%	30707	10%	6171	4%
Mo L α	5289	3%	16492	5%	2152	1%
V K α	24979	15%	106379	34%	11662	8%
Cr K α	59229	36%	59773	19%	9576	6%
Fe K α	71834	43%	101649	32%	123590	81%

Tableau 3.6: Propriétés des phases de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45_{opt} sous argon.
L'élément qui constitue principalement la phase est souligné

Phase	Taille	Éléments	Fraction volumique
M ₇ C ₃	0.8 à 3 μ m	Fe, <u>Cr</u> , V, W et Mo	36 ± 5 %v
M ₈ C ₇	0.1 à 0.6 μ m	<u>V</u> , Fe, Cr, W et Mo	7 ± 1 %v
Ferrite	Réseau	<u>Fe</u> , Cr, V, W et Mo	61 ± 5 %v

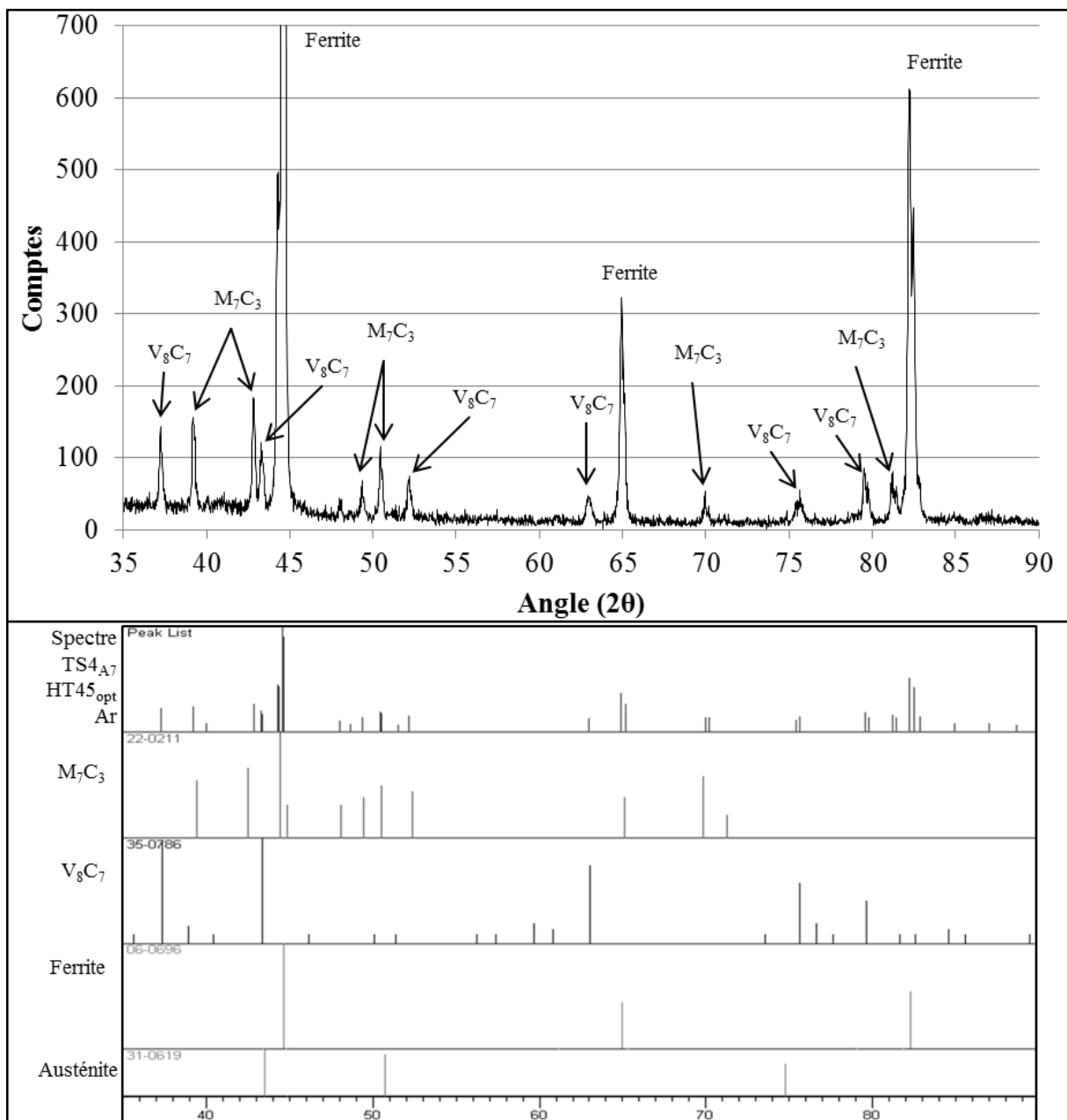


Figure 3-9: Spectre XRD de la poudre TS4_{A7} après recuit HT45_{opt} dans l'argon (haut)
et références (bas)

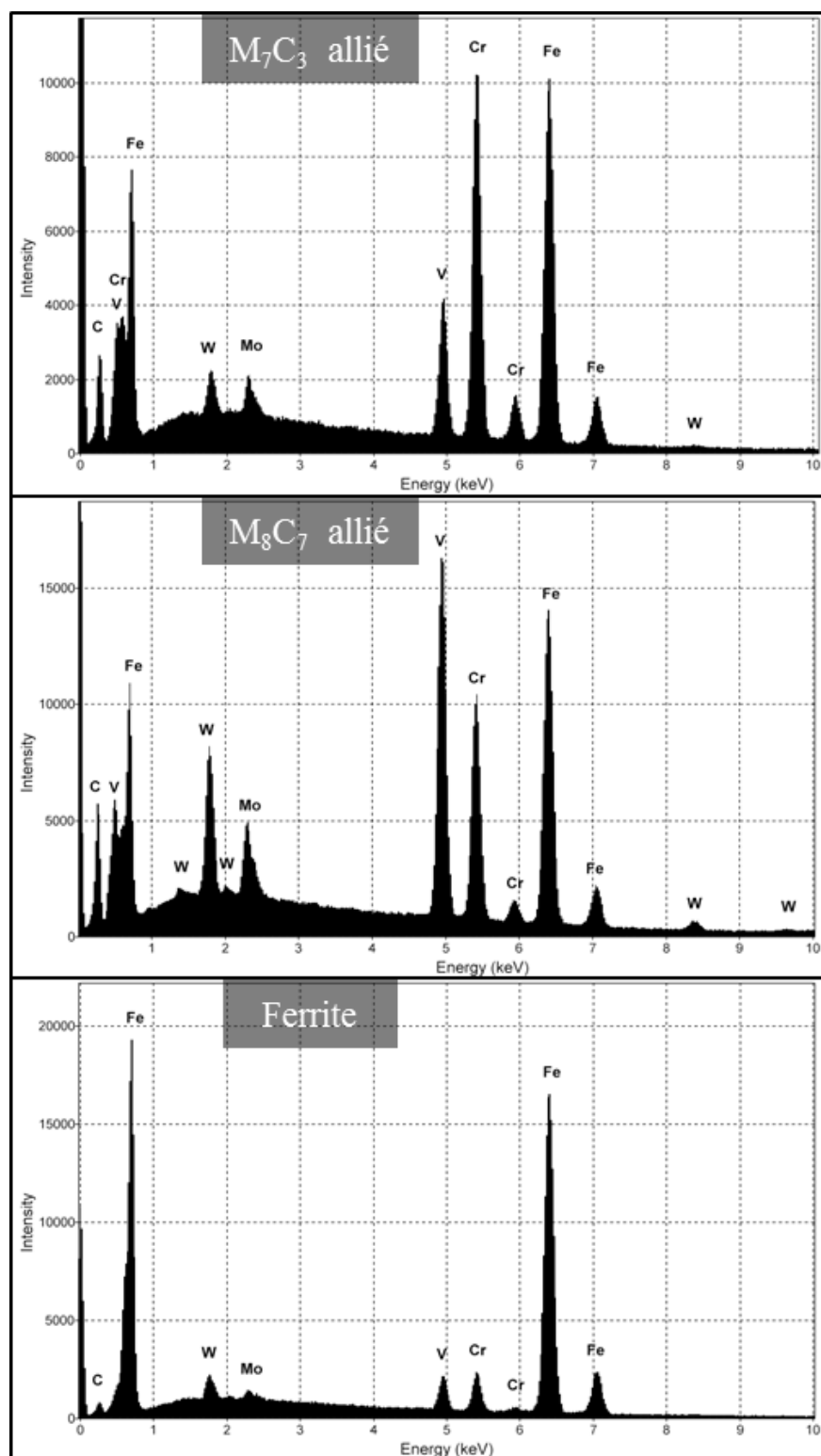


Figure 3-10: Spectre EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4_{A7} après recuit HT45_{opt} sous argon

3.1.3 Effet de l'atmosphère de recuit sur la microstructure et la microdureté de la poudre TS4_{A7}

Lors d'un traitement thermique sous azote, un acier à outil qui contient du vanadium réagit avec l'azote gazeux pour former des carbonitrides de vanadium [41][42]. Puisque la poudre TS4_{A7} contient du vanadium, le recuit HT45_{opt} a été mené sous azote. La microstructure qui résulte du traitement HT45 sous azote est présentée à la Figure 3-11 (P. 58) et à plus fort grossissement à la Figure 3-12 (P. 58). Une analyse d'images effectuée avec le logiciel *JMicroVision* a permis d'estimer le pourcentage volumique des phases (voir Figure 3-13).

Cette microstructure comporte des différences importantes comparativement à celle obtenue sous argon (Figure 3-6 (P. 53)). Premièrement, les analyses XRD et EDS (Figure 3-14 et Figure 3-15) montrent que les carbures alliés de types M_8C_7 ont absorbé de l'azote au cours du recuit sous azote. Ils sont devenus des $M_8(C,N)_7$ (9%v). Les spectres EDS montrent également que les autres constituants microstructuraux ne contiennent pas d'azote. La microstructure contient environ 43%v de carbures M_7C_3 et environ 42%v de ferrite. De plus, une nouvelle phase pâle (dénommée PPN₂) qui ne figurait pas dans la microstructure obtenue sous argon est apparue durant le recuit sous azote (6%v). Des ratios d'intensité ont été calculés à partir des analyses EDS. Les calculs et les résultats des ratios d'intensités sont détaillés dans le Tableau 3.7. Les caractéristiques des constituants microstructuraux sont résumées dans le Tableau 3.8.

La microdureté de la poudre traitée sous azote est de $531 \pm 29 \text{ HV}_{0.025}$ ($76.5 \pm 1.0 \text{ HRA}$). La dureté de la poudre TS4_{A7} suite au HT45 sous azote est donc significativement plus élevée que celle qui résulte du recuit sous argon (72.7 comparativement à 76.5 HRA). Ce résultat laisse croire que la compressibilité de la poudre traitée sous N₂ est plus faible que celle de la poudre traitée sous Ar. Ainsi, la majorité des recuits a été exécutée avec une atmosphère d'argon puisque ce gaz prévient la précipitation de carbonitrides de vanadium. L'utilisation de l'argon prévient également la précipitation de la phase PPN₂. De plus, l'utilisation de l'argon permet d'obtenir une quantité plus importante de ferrite (61%v comparativement à 42%v).

Les microstructures obtenues sous argon et sous azote sont présentées dans la même page en ANNEXE 3 afin d'en faciliter la comparaison.

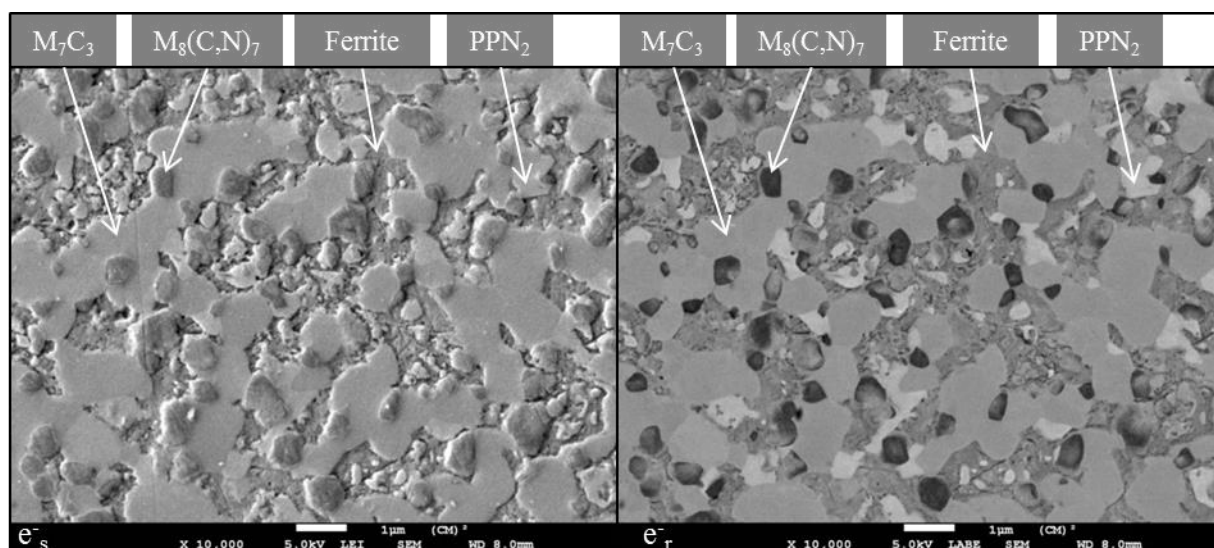


Figure 3-11: Microstructure typique de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45 sous azote.

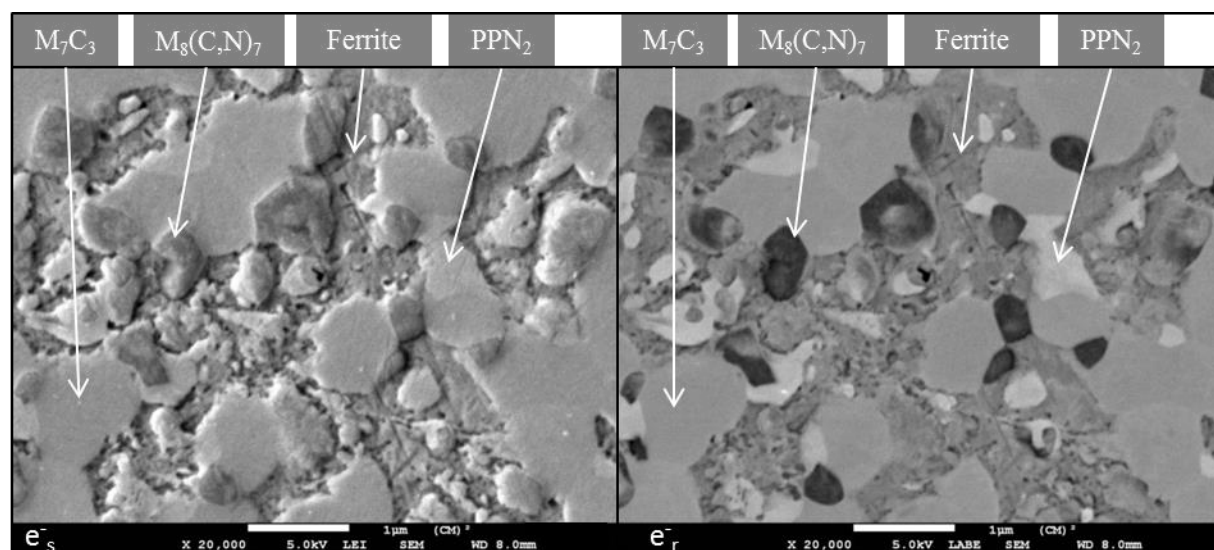


Figure 3-12: Microstructure typique de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45_{opt} sous azote

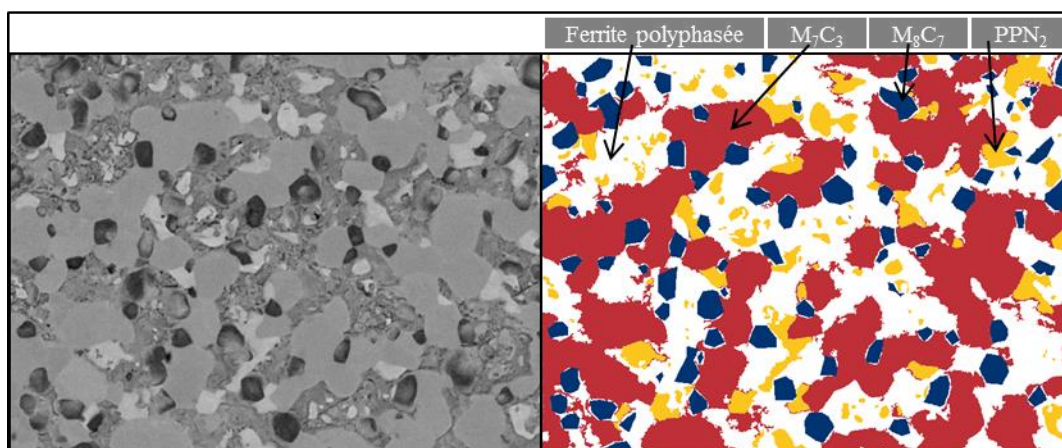


Figure 3-13: Résultat de l'analyse d'image pour estimer le pourcentage volumique des phase de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45 sous azote

Tableau 3.7: Ratios d'intensités calculés avec les analyses EDS mesurées sur les constituants microstructuraux de la poudre TS4_{A7} HT45 azote

	M_7C_3		$M_8(C,N)_7$		Ferrite		PPN ₂	
Raie	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)
W M α	1214	7% v	13793	5% v	8432	3% v	9037	4% v
Mo L α	1131	7% v	8098	3% v	2935	1% v	5705	2% v
V k α	2194	13% v	99877	34% v	18823	7% v	10708	4% v
Cr k α	9629	58% v	43919	15% v	20821	8% v	31727	13% v
Fe k α	2316	14% v	126083	43% v	221992	81% v	195784	77% v

Tableau 3.8: Propriétés des phases de la poudre TS4_{A7} suite au recuit HT45 sous azote

Phase	Taille	Éléments	Fraction volumique
M_7C_3	Réseau	<u>Cr</u> , Fe, V, W et Mo	43 ± 3 % v
$M_8(C,N)_7$	<0.1 à 0.8 μ m	Fe, <u>V</u> , Cr, W, Mo, N et C	9 ± 2 % v
PPN ₂	<0.2 à 1.7 μ m	<u>Fe</u> , Cr, V, W et Mo	6 ± 3 % v
Ferrite	Réseau	<u>Fe</u> , Cr, V, W et Mo	42 ± 6 % v

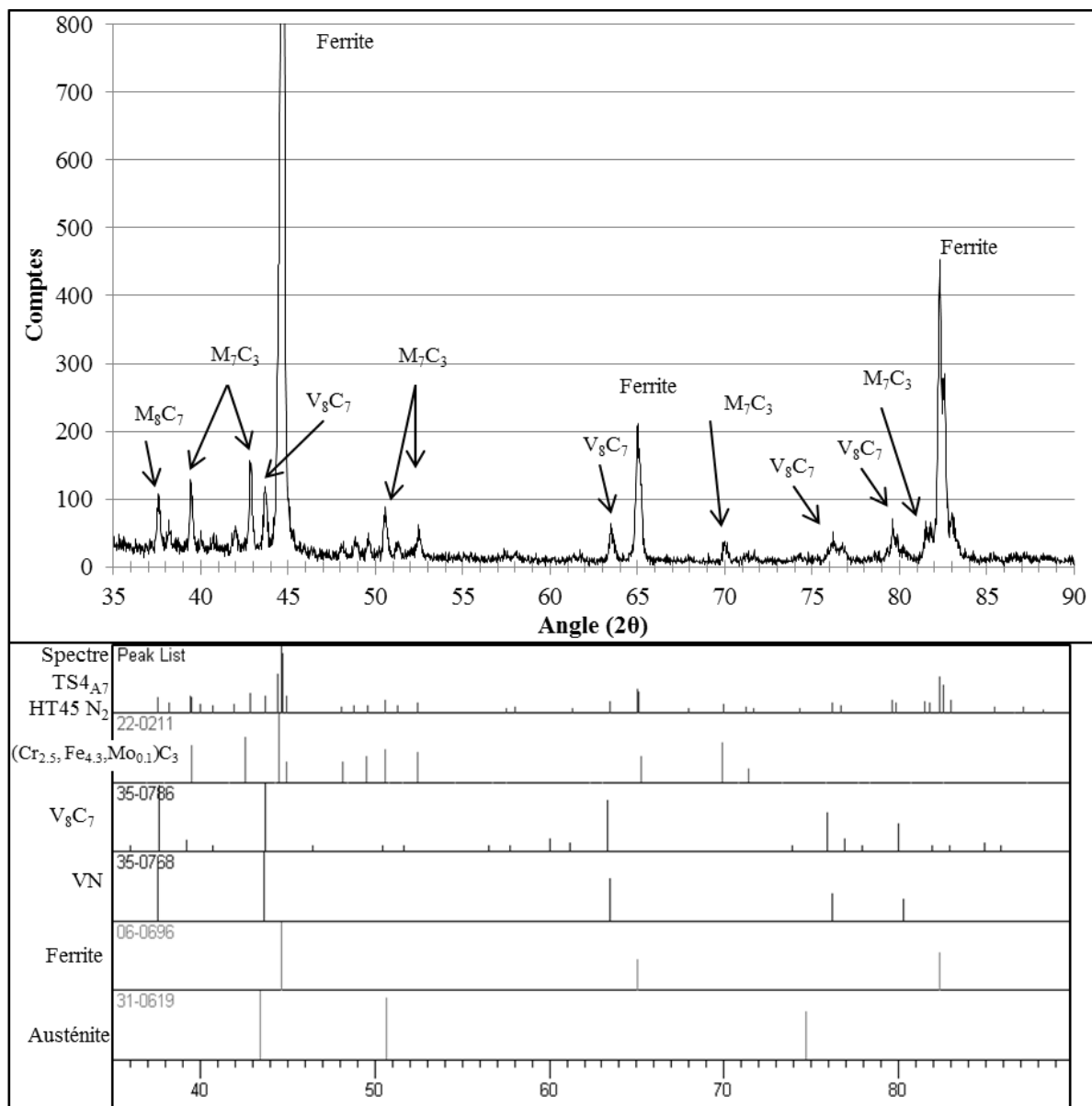


Figure 3-14: Spectre XRD de la poudre TS4_{A7} après recuit HT45 dans l'azote (haut)
et références (bas)

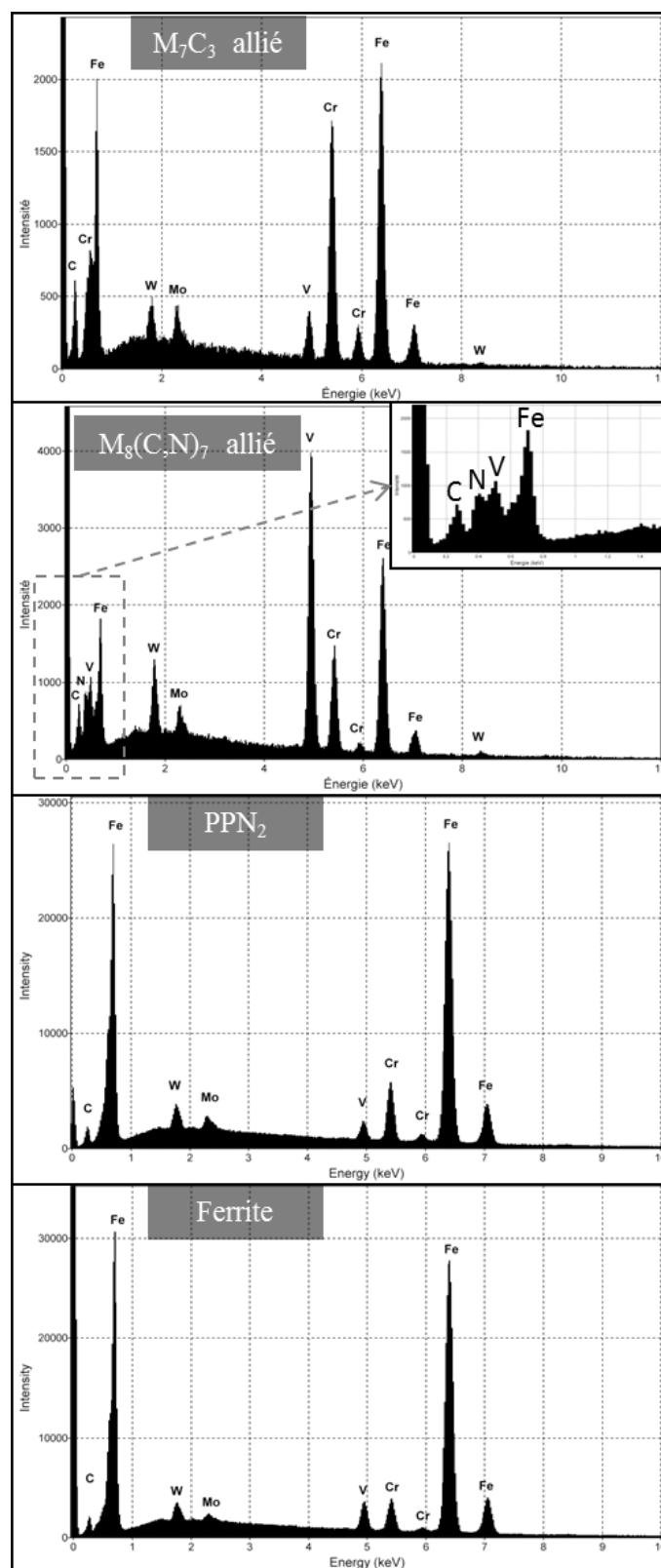


Figure 3-15: Spectre EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4_{A7} après recuit HT45 sous azote

3.1.4 Discussion sur la caractérisation microstructurale de la poudre TS4_{A7} recuite

Le réseau de ferrite dans la microstructure de la poudre TS4_{A7} recuite est polyphasé. Dans le cas du traitement sous argon, la ferrite peut passer d'une apparence gris foncé à une apparence gris pâle sur les images prises en contraste chimique (Figure 3-6, droite (P. 53)). Par ailleurs, aucun contraste topographique ne coïncide avec ce contraste chimique suggérant que la dureté ne varie pas beaucoup avec la couleur qu'emprunte la ferrite. De plus, de fins précipités de taille inférieure à 100nm sont observés à l'intérieur du réseau de ferrite des poudres recuites sous argon et sous azote (voir Figure 3-16 et Figure 3-17).

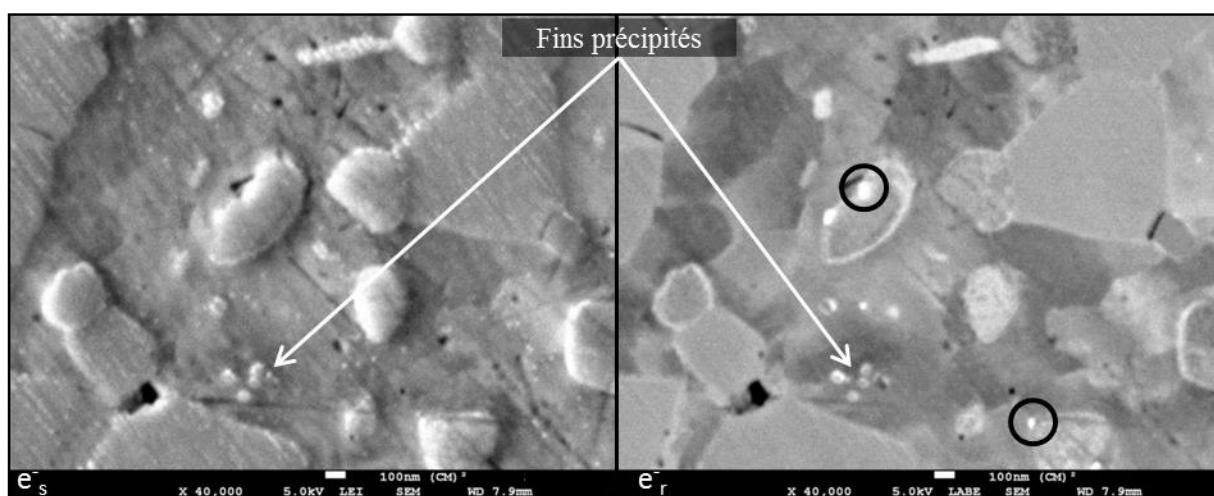


Figure 3-16: Fins précipités (50 nm) dans le réseau de ferrite de la poudre TS4_{A7} HT45 Ar

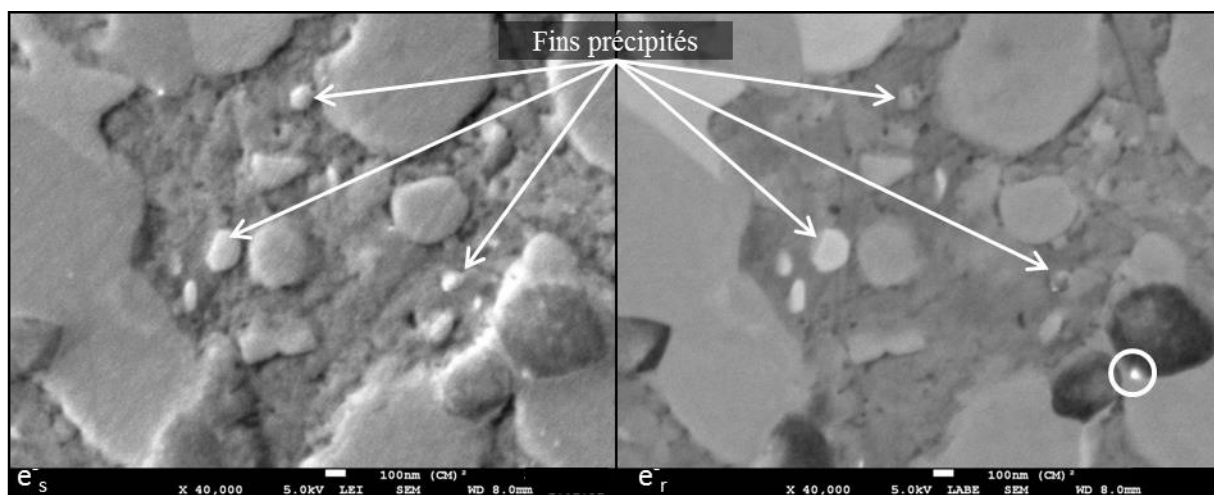


Figure 3-17: Fins précipités dans le réseau de ferrite de la poudre TS4_{A7} recuite sous azote

Une phase blanche est observée à plus fort grossissement (40000X) (voir Figure 3-16 et Figure 3-17). Cette phase est si fine et sa fraction volumique est si faible qu'il est très difficile de l'apercevoir à un faible grossissement (10000X).

L'azote de l'atmosphère du recuit a réagi avec les carbures M_8C_7 principalement alliés au vanadium pour former des $M_8(C,N)_7$. Selon Gimenez et Iturriza [42], l'azote est premièrement dissous dans l'austénite. Ensuite, l'azote diffuse jusqu'à un carbure de type M_8C_7 et prend la place du carbone à l'intérieur du carbure par la réaction suivante $MC+N \rightarrow MNC+C$. Les auteurs rapportent également que les carbures M_8C_7 s'enrichissent de vanadium et s'appauvrissent en Mo et en W lorsqu'ils absorbent de l'azote [42]. La comparaison des ratios d'intensités calculés pour les constituants M_8C_7 et $M_8(C,N)_7$ est présentée à la Figure 3-18. Cette comparaison tend à confirmer que les carbures M_8C_7 obtenus sous argon contiennent plus de W et de Mo et légèrement moins de vanadium que les carbures $M_8(C,N)_7$ obtenus sous azote.

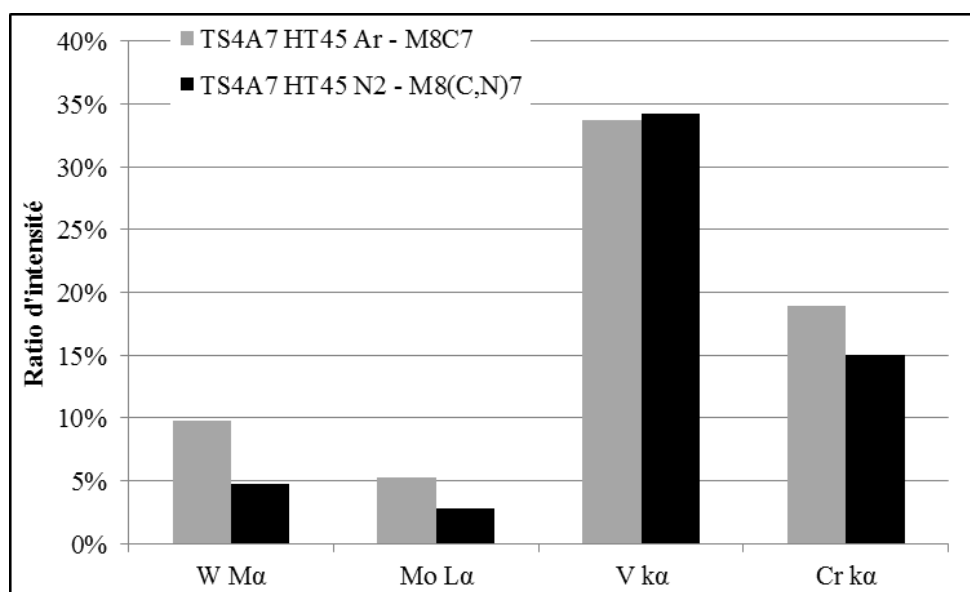


Figure 3-18: Ratios d'intensités pour les carbures M_8C_7 dans les particules TS4A7 recuites sous argon et $M_8(C,N)_7$ dans les particules recuites sous azote.

La libération de carbone, de molybdène et de tungstène telle que suggérée dans la référence [42] aurait pu permettre la précipitation de la phase PPN_2 dans la ferrite lors du recuit de la poudre TS4_{A7} sous azote. Le contraste topographique sur les micrographies de la Figure 3-12 (P. 58) et de la Figure 3-17 permet d'observer que la phase PPN_2 est surélevée par rapport à la ferrite. Cette observation suggère que la phase PPN_2 a été moins affectée que la ferrite par le polissage laissant croire que la phase PPN_2 est plus dure que le réseau de ferrite.

La phase PPN_2 semble donc être un carbure puisqu'elle est surélevée par rapport à la ferrite suite au polissage. Elle précipite probablement grâce à la libération de carbone, de tungstène et de molybdène lorsque les carbures M_8C_7 absorbent de l'azote. Elle semble précipiter dans la ferrite puisque la fraction volumique de ferrite suite au traitement sous azote diminue par rapport à celle issue de recuit sous argon (de 61% v à 42% v).

La Figure 3-19 permet de comparer directement les spectres XRD obtenus pour la poudre TS4_{A7} suite aux recuits HT45 sous azote et sous argon. La comparaison permet de conclure que les deux spectres sont très semblables et qu'il est difficile de déterminer la nature exacte de la phase PPN_2 .

Le Tableau 3.9 permet de comparer la fraction volumique des phases obtenues dans la poudre TS4_{A7} après recuit sous argon et sous azote. La concentration des carbures M_7C_3 et M_8C_7 est légèrement supérieure pour le traitement sous azote que sous argon. De plus, le réseau de ferrite est significativement plus volumineux dans le cas de la poudre traitée sous argon.

Finalement, des observations au microscope électronique en transmission seraient essentielles pour déterminer les phases qui se trouvent à l'intérieur du réseaux de ferrite des microstructures obtenues sous argon et sous azote. Cette technique de caractérisation serait également utile pour identifier la phase PPN_2 .

Tableau 3.9: Comparaison de la fraction volumique des phases dans la poudre TS4_{A7} après recuit sous argon et sous azote

Phase	Fraction volumique Recuit sous Argon	Fraction volumique Recuit sous Azote
M_7C_3	$36 \pm 5 \%v$	$43 \pm 3 \%v$
$M_8C_7 / M_8(C,N)_7$	$7 \pm 1 \%v$	$9 \pm 2 \%v$
PPN_2	-	$6 \pm 3 \%v$
Ferrite	$61 \pm 5 \%v$	$42 \pm 6 \%v$

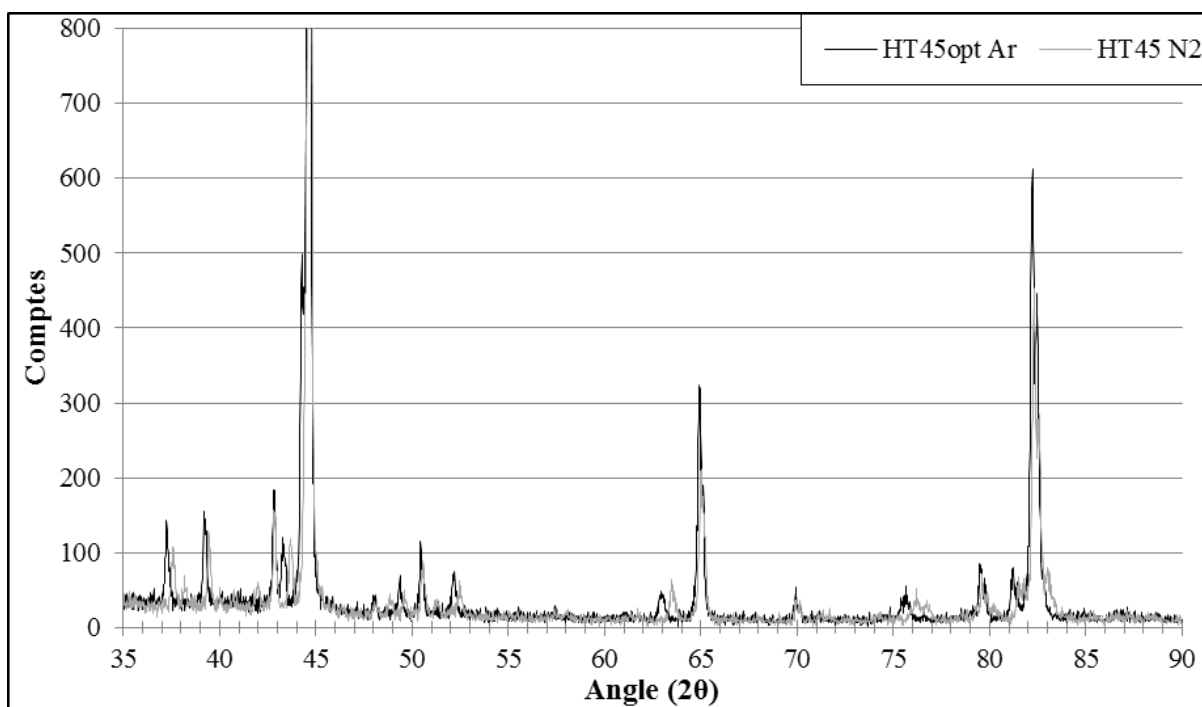


Figure 3-19 : Comparaison des spectres XRD pour la poudre TS4_{A7} recuite sous argon (noir) et sous azote (gris)

3.1.5 Évolution de la microstructure lors du recuit HT45_{opt} et effet des paramètres de recuit sur la microstructure

Des trempes ont été effectuées lors du recuit HT45_{opt} pour comprendre l'évolution microstructurale lors ce dernier. Chaque trempe consiste à sortir l'échantillon de poudre rapidement du four et à le laisser refroidir à l'air ambiant. Le moment de chaque trempe correspond à un cercle dans la Figure 3-20 et la température à laquelle la poudre a été trempée est indiquée à coté de chaque cercle. La microstructure a été observée suite à chacune de ces trempes. Les micrographies sont présentées à la Figure 3-21.

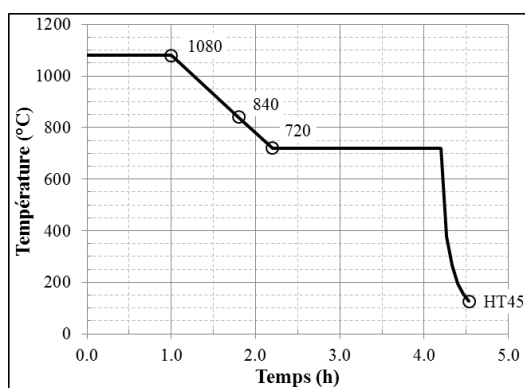


Figure 3-20: Moment des trempes lors du recuit HT45_{opt} sous argon pour étudier l'évolution de la microstructure de la poudre TS4_{A7}

Les microstructures trempées à partir de 1080°C et de 840°C ont été analysées par analyse d'images. Ces microstructures contiennent environ 10%v de carbures M₈C₇, 30%v de M₇C₃ et 60%v d'austénite⁷. Ces quantités correspondent bien avec les quantités présentées dans le Tableau 3.6 (P. 54) pour les constituants microstructuraux de la poudre après le recuit HT45_{opt} sous argon. Ce résultat indique que la fraction volumique des constituants microstructuraux est déterminée lors du premier plateau du recuit. Après le premier plateau, la poudre est refroidie à raison de 300°C/h jusqu'à 720°C. Ce refroidissement est probablement trop rapide pour permettre aux phases de croître au fur et à mesure que la température diminue.

⁷ L'austénite a été identifiée par diffraction des rayons X

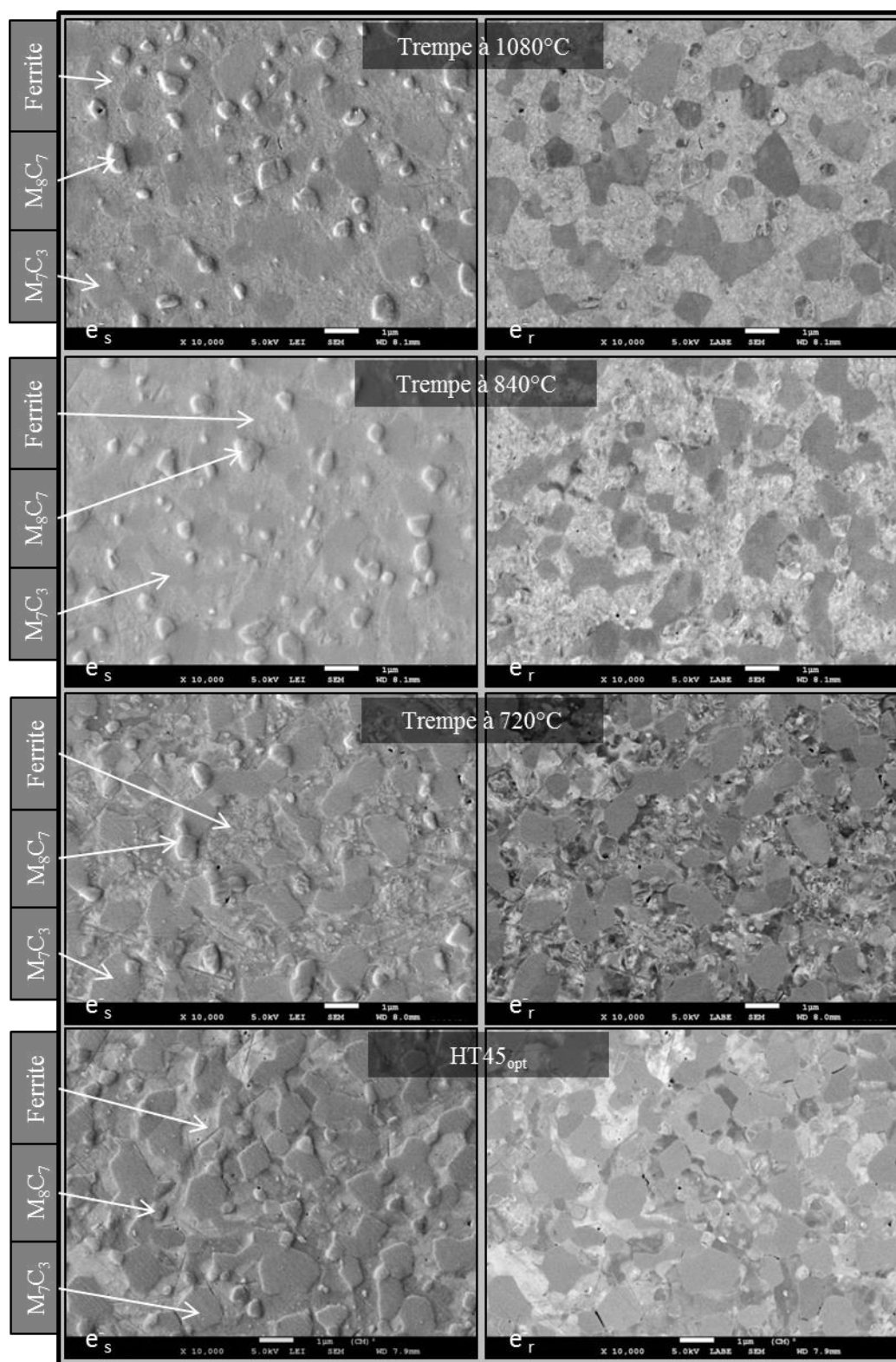


Figure 3-21: Microstructures trempées de la poudre TS4_{A7} lors du recuit HT45_{opt} sous argon

La poudre est par la suite refroidie jusqu'à 720°C. La microstructure trempée à partir de cette température montre que de fins précipités sont apparus dans la matrice pendant le refroidissement entre 840 et 720°C. Ce résultat suggère que la température eutectoïde de l'alliage se situe entre ces deux températures. La microdureté de la poudre suite à la trempe à 1080°C est d'environ 1073HV_{0.025}. Suite à la trempe à 840°C, la microdureté passe à environ 1000HV_{0.025}. Finalement, suite à la trempe à 720°C, la microdureté chute à 472HV_{0.025}. Ces résultats montrent que l'obtention de ferrite à la fin du recuit est essentielle pour minimiser la dureté.

3.1.5.1 Effet des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre TS4_{A7}

D'autres traitements thermiques ont été exécutés avec l'objectif d'accentuer l'effet des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre TS4_{A7} (voir Figure 3-22). Ces traitements ont été construits de façon à pouvoir comparer les microstructures résultantes directement avec celles obtenues pour le recuit HT45_{opt}. Le Tableau 3.10 présente le nom de ces recuits et met en évidence le paramètre de chacun de ceux-ci qui change par rapport au recuit HT45_{opt}.

Tableau 3.10: Paramètres des recuits conçus pour mettre en relief leur effet sur la microstructure de la poudre TS4A7 recuite sous argon

# Exp.	T ₁ (°C)	t ₁ (h)	Δ (°C/h)	t ₂ (h)	T ₂ (°C)	Durée recuit (h)	Dureté (HV _{0.025})
HT45 _{opt}	1080	1	300	2	720	4.20	438
HT64	980	1	300	2	720	3.80	639
HT65	1080	18	300	2	720	21.10	407
HT66	1080	1	300	18	720	20.10	449
HT67	1080	1	5	2	720	69.06	405

Le recuit HT64 a une température de premier plateau T₁ de 980°C au lieu de 1080°C. Diminuer la température T₁ a pour effet d'obtenir une microstructure plus fine. Les carbures alliés sont nettement plus fins comparativement à ceux obtenus pendant le recuit HT45_{opt}. De plus, le réseau de ferrite qui englobe ces carbures est parsemé de fins carbures nanométriques. Un exemple de ces carbures nanométriques est encerclé dans la Figure 3-22-HT64.

Le recuit HT66 a une durée de second plateau t_2 de 18h au lieu de 2h. La microstructure résultant de ce recuit est très similaire à celle obtenue avec le HT45_{opt}. Cependant, le plus long maintien à 720°C permet de faire précipiter la phase blanche. Cette phase d'apparence blanche a été encadrée dans la Figure 3-22-HT66. Cette phase correspond probablement à la phase nommée « phase blanche » par Beaulieu [1]. Dans son ouvrage, Beaulieu rapporte que cette phase est riche en tungstène ($\approx 33\%$) et en molybdène ($\approx 28\%$) et que ces concentrations élevées en éléments lourds est à l'origine de son apparence blanche dans des micrographies à contraste chimique. L'auteur rapporte qu'il s'est avéré impossible de caractériser cette phase en détail au MET en raison de son faible pourcentage volumique ($< 1\%$). La phase blanche obtenue avec le recuit HT66 peut mesurer jusqu'à environ 500nm tandis que la phase blanche observée par Beaulieu ne mesurait pas plus de 50nm d'épaisseur. Les échantillons obtenus avec le HT66 pourraient donc, éventuellement, servir à caractériser plus en détail la phase blanche.

Le recuit HT65 a une durée de premier plateau t_1 de 18h au lieu de 1h. Le recuit HT67, quant à lui, a été refroidi à raison de 5°C/h au lieu de 300°C/h. Ces deux microstructures sont plus similaires qu'elles ne sont différentes. Les deux contiennent des carbures alliés plus développés que ceux retrouvés dans la microstructure résultant du recuit HT45_{opt}. Les deux contiennent également un réseau ferritique polyphasé qui englobe les carbures alliés.

La microstructure des recuits HT65 et HT67 comporte cependant des différences. Une première différence entre ces deux microstructures est que celle du HT67, qui a été refroidie très lentement, contient de fins précipités à l'intérieur du réseau de ferrite. Ces précipités sont mis en évidence dans la micrographie obtenue en contraste topographique (gauche), mais semblent également avoir une apparence particulièrement pâle lorsque observés en contraste chimique. Ces précipités pourraient bien être la phase blanche qui aurait précipité légèrement grâce au refroidissement lent du HT67. Une deuxième différence est que les carbures riches en vanadium semblent légèrement plus grossiers dans la microstructure refroidie lentement (HT67).

Comparativement à la microstructure résultant du recuit HT45_{opt}, les microstructures résultant des recuits HT65 et HT67 sont significativement plus grossières. De plus, en contraste chimique, les carbures alliés riches en vanadium se distinguent beaucoup mieux par rapport au réseau de ferrite dans les microstructures des recuits HT65 et HT67 que dans la microstructure du recuit HT45_{opt}.

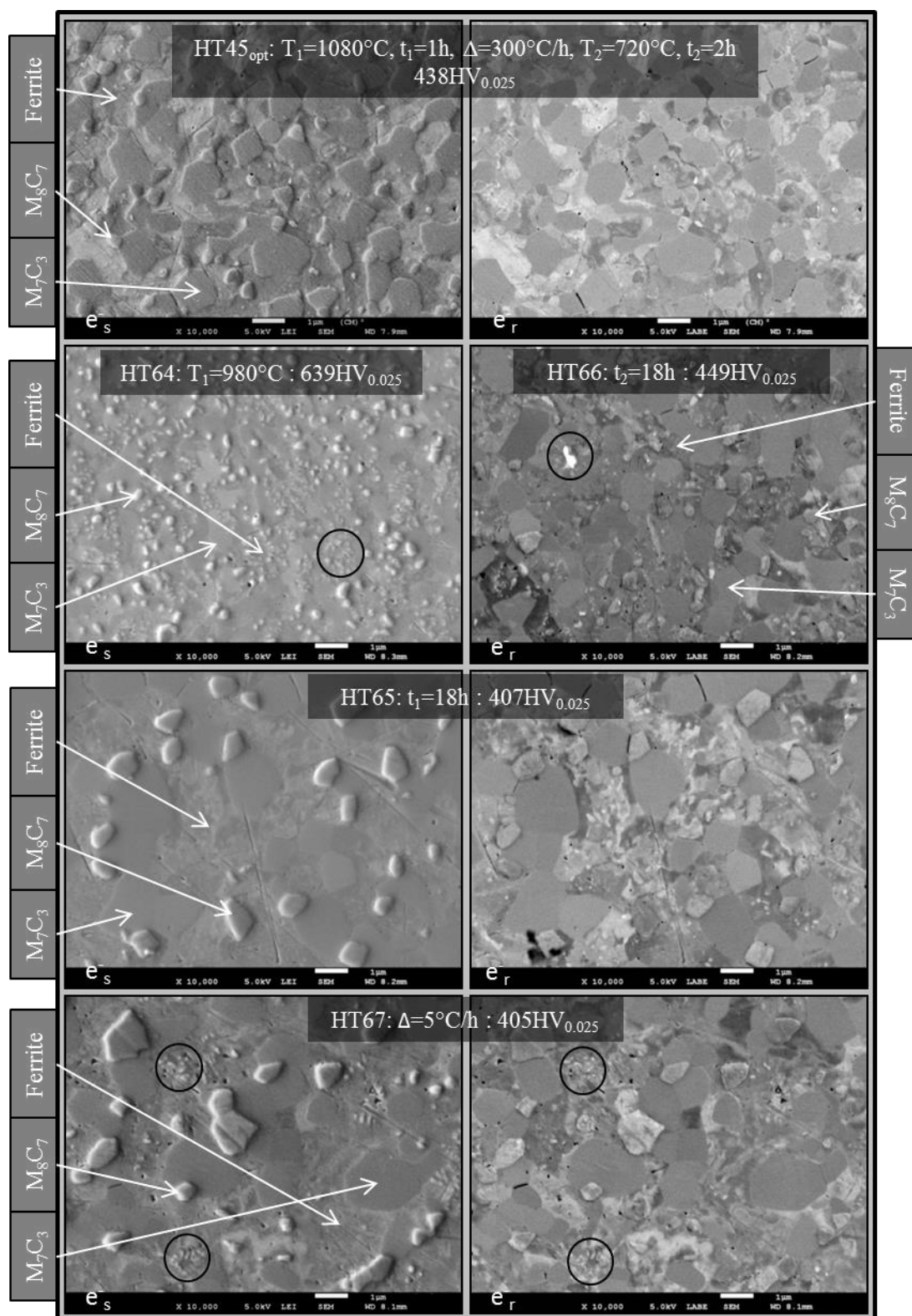


Figure 3-22: Effet des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre TS4_{A7} comparativement au recuit HT45_{opt}. Ces recuits ont tous été exécutés sous argon.

Les effets des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre TS4_{A7} sont résumés dans le Tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Effet des paramètres de recuit sur la microstructure de la poudre TS4A7 comparativement à la microstructure résultant du recuit HT45_{opt}

Recuit	Paramètre de recuit	Effet sur la microstructure de la poudre TS4 _{A7} par rapport à la microstructure résultant du recuit HT45 _{opt}	Dureté HV _{0.025}
HT64	Température du premier plateau T ₁	La taille des carbures alliés augmente lorsque la température du premier plateau T ₁ augmente. Comparer HT64 et HT45 _{opt} .	639
HT65	Durée du premier plateau t ₁	La taille des carbures alliés augmente lorsque la durée du premier plateau t ₁ augmente. Le réseau de ferrite qui englobe les carbures alliés semble toujours polyphasé. Comparer HT65 et HT45 _{opt} .	407
HT67	Taux de refroidissement Δ	La taille des carbures alliés augmente lorsque le taux de refroidissement augmente. Le réseau de ferrite qui englobe les carbures alliés semble toujours polyphasé. De fins précipités nanométriques se retrouvent dans ce réseau. Ces précipités correspondent peut-être à la phase blanche. Cette phase aurait eu l'occasion de précipiter grâce à un refroidissement nettement plus lent (5 VS 300°C/h). Comparer HT67 et HT45 _{opt} .	405
HT66	Durée du second plateau t ₂	Permet de précipiter la phase blanche. Comparer HT66 et HT45 _{opt} .	449

3.1.6 Données sur le recuit HT45_{opt}

Le gâteau de poudre résultant du recuit de la poudre ainsi que la poudre à l'état atomisé sont présentés à la Figure 3-23. L'image montre que la poudre à l'état atomisé est de couleur brunâtre tandis que la poudre recuite est de couleur grise. Le gâteau est recouvert d'une couche noire composée de poudre oxydée (0.31%_m d'oxygène). Des analyses de composition chimique ont révélé que la poudre recuite est moins oxydée que la poudre atomisée (0.07%_m comparativement à 0.17%_m). Une plus faible concentration d'oxygène pour la poudre recuite explique sa couleur grise par rapport à la couleur brunâtre de la poudre atomisée. Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le Tableau 3.12.

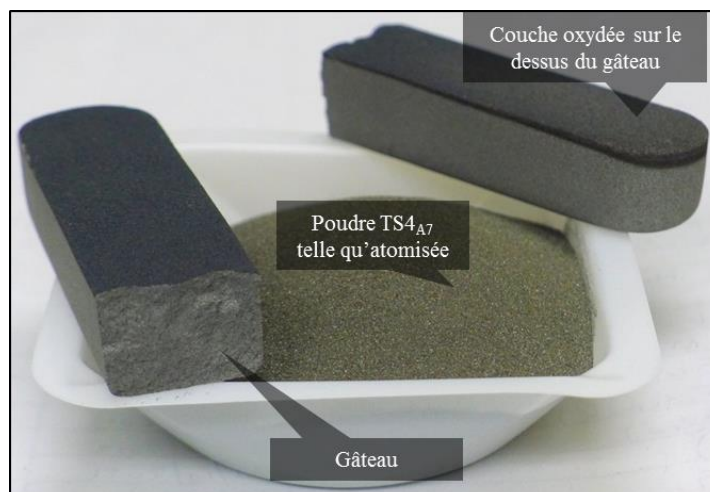


Figure 3-23: Poudre à l'état atomisée et gâteau obtenu lors du recuit

Tableau 3.12: Composition chimique avant et après recuit HT45_{opt}

	%m C	%m O	%m Cr	%m Mo	%m V	%m W
TS4 _{A7} atomisée	3.55	0.17	12.47	1.82	6.56	2.24
TS4 _{A7} recuite (HT45 _{opt})	3.54	0.07	12.46	1.82	6.77	2.35

L'atmosphère de recuit utilisée (argon) est neutre. Elle n'est donc pas réductrice. Pourtant, le pourcentage d'oxygène de la poudre diminue suite au recuit. Beaulieu a montré que les oxydes de la poudre TS4 se trouvent principalement sous forme de couches situées autour des particules. Il a observé deux types d'oxydes: 1) une couche externe de $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ d'une largeur d'environ 130 nm et 2) une couche interne d'oxyde de silicium amorphe d'environ 30 nm. La poudre parvient probablement à se désoxyder partiellement lors du recuit grâce au carbone en excès qu'elle contient et à la température élevée du recuit. En effet, le diagramme d'Ellingham prévoit que le carbone réduit le fer oxydé à partir d'environ 705°C. Ce diagramme prévoit également que le carbone réduit l'oxyde de chrome à partir d'environ 1200°C. Or, la température de premier plateau du recuit est de 1080°C. Cette température de recuit est nettement suffisante pour que le carbone en excès dans la poudre soit en mesure de réduire l'oxyde de fer. La température n'est cependant pas assez élevée pour réduire les oxydes de chrome et de silicium. Il serait intéressant d'analyser la couche d'oxyde de la poudre recuite et d'en comparer le pourcentage de chrome par rapport à celle de la poudre atomisée. Un diagramme d'Ellingham avec les droites pertinentes pour la situation décrite ci-haut est présenté à l'ANNEXE 4.

Deux profils thermiques typiques sont présentés à la Figure 3-24. La courbe noire représente le profil idéal visé et les courbes grises montrent deux exemples de profils typiquement mesurés. Lors de ces recuits, le thermocouple est placé dans le tube du four tubulaire, au milieu de la zone chaude, à environ 5mm du milieu du creuset qui contient la poudre à traiter thermiquement. Le thermocouple mesure donc la température à l'intérieur du tube lors du recuit. Le graphique montre que la température du premier plateau se situe généralement entre 1075 et 1085°C. Il montre également que la température du second plateau se situe généralement entre 712 et 723°C. Il montre finalement que le taux de refroidissement est bien maintenu. En général, les profils thermiques sont satisfaisants puisqu'ils suivent assez bien le profil visé.

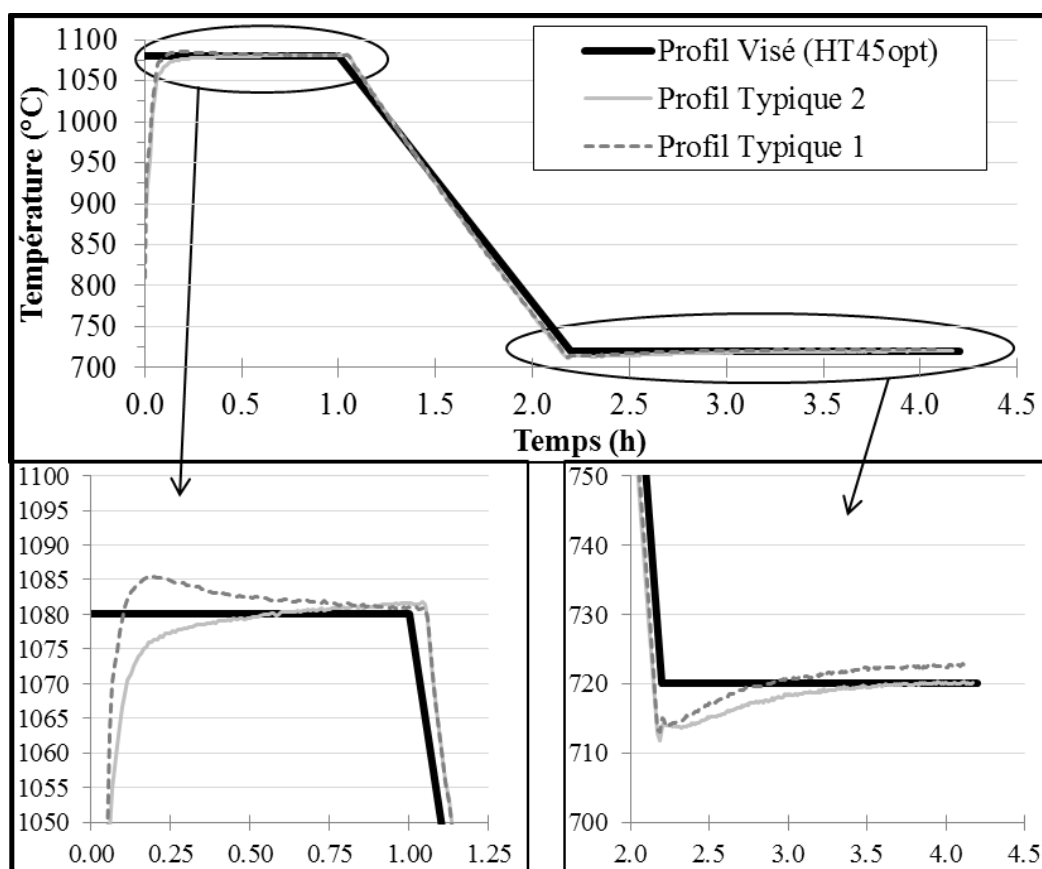


Figure 3-24: Profils thermiques typiques à l'intérieur du four lors de recuits HT45_{opt}

3.2 Broyage du gâteau après recuit

Lors du recuit de la poudre, les mécanismes de frittage sont activés et il y a création de liens métallurgiques entre les particules. Ces liens empêchent la poudre recuite de s'écouler et la poudre se comporte plutôt comme un solide : ce solide est appelé un gâteau. Il est nécessaire de broyer le gâteau produit lors du recuit pour être en mesure d'utiliser la poudre recuite pour fabriquer des pièces par métallurgie des poudres.

Le broyage par broyeur à disques a été choisi pour broyer le gâteau. Quelques essais ont été effectués afin de déterminer si la séquence de distances entre les disques influence les caractéristiques de la poudre. Les paramètres de ces essais sont présentés dans le Tableau 3.13.

Tableau 3.13: Séquence de distances séparant les disques pour les essais de broyage du gâteau au broyeur à disques

#	Suite de distance entre les disques
Essai #1	3mm, 1mm, 0.5mm
Essai #2	2mm, 0.5mm
Essai #3	3mm, 2mm, 1mm, 0.5mm

L'écoulement, la densité apparente et la distribution granulométrique ont été mesurés suite à chacun des essais. Les résultats sont présentés à la Figure 3-25. Les résultats montrent que la densité apparente de la poudre TS4_{A7} diminue suite au recuit et au broyage à disques. La densité apparente de la poudre TS4_{A7} telle qu'atomisée est de 2.51g/cm³ et passe à environ 2.28 g/cm³ suite aux essais de broyage à disques. La densité apparente est similaire pour les trois essais de broyage à disques.

Les résultats de la Figure 3-25 montrent également que le temps d'écoulement de la poudre TS4_{A7} augmente légèrement pour les essais de broyage à disques 1 et 3 (environ 35 sec.) par rapport au temps d'écoulement de la poudre à l'état atomisé (environ 34 sec.). Le temps d'écoulement suite à l'essai #2, cependant, est considérablement plus élevé que les autres temps d'écoulement (40 sec.).

La Figure 3-25 montre finalement que la taille des particules fines de la poudre TS4_{A7} augmente suite au recuit et au broyage à disques #1 et #3. La poudre résultant de l'essai #2 est plus grossière que la poudre TS4_{A7} pour toutes les tailles de particules. La granulométrie des poudres résultant des essais de broyage #1 et #3 sont très similaires. Une analyse de la distribution granulométrique des particules de la poudre Atomet 1001 permet de conclure que les poudres TS4_{A7} obtenues après recuit et broyage à disques sont de taille similaire à la poudre Atomet 1001.

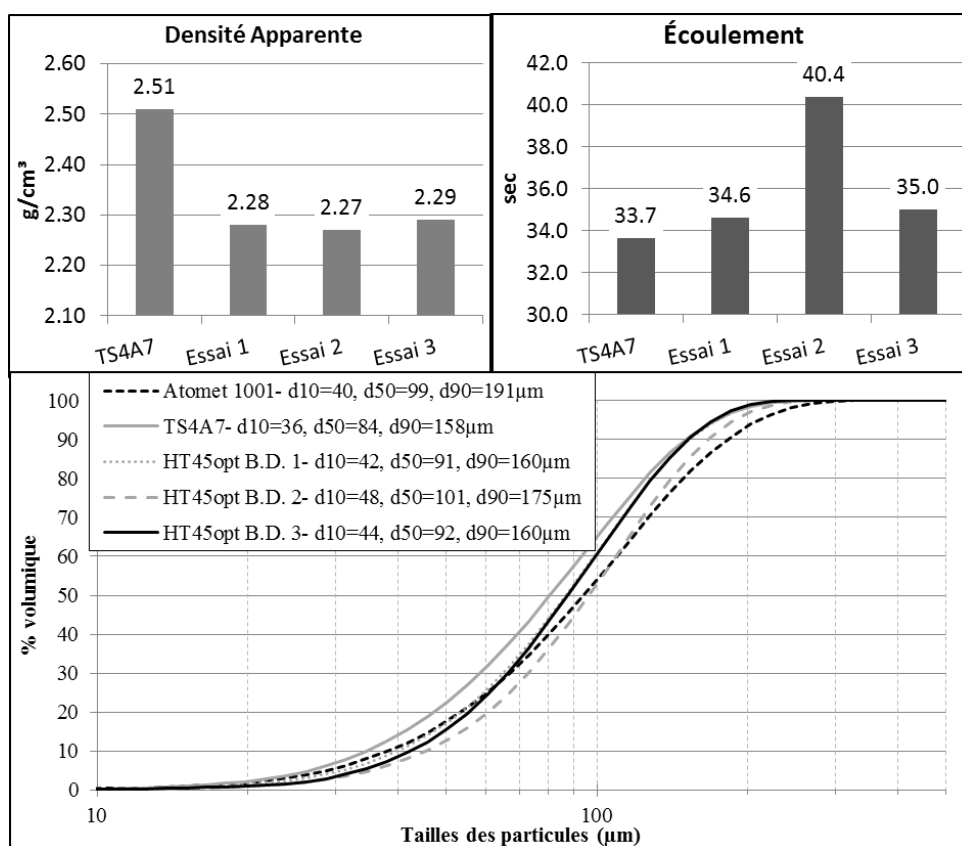


Figure 3-25: Densité apparente, écoulement et distribution granulométrique de la poudre TS4_{A7} recuite et broyées au broyeur à disques (B.D.)

Le recuit et le broyage au broyeur à disques diminuent la densité apparente, augmentent le temps d'écoulement et augmentent la taille des particules fines. L'essai de broyage #2 est le moins approprié puisqu'il donne un temps d'écoulement considérablement plus élevé que les autres essais (40sec VS 34sec). Les essais de broyage #1 et #3 donnent des résultats très similaires.

La morphologie des poudres atomisées et de celles recuites et broyées ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB). La Figure 3-26 montre la différence entre ces deux poudres. L'image de droite montre bien que les liens métallurgiques (ponts) formés entre les particules lors du recuit ne sont pas totalement détruits lors du broyage. Cela signifie qu'une certaine quantité de particules fines reste accrochée à de plus grosses particules. Ce phénomène explique en partie pourquoi le pourcentage de particules fines diminue suite au recuit. La Figure 3-27 montre un agglomérat de particules qui n'a pas été défait lors du broyage essai #2. L'image permet d'observer très clairement les cous qui se sont formés entre les particules lors du recuit. Elle permet également d'observer les faciès de ruptures où des cous étaient situés avant leur destruction.

La méthode de broyage à disques contenant le plus grand nombre d'étapes a été choisie pour broyer les gâteaux obtenus lors des recuits. Bien que les essais #1 et #3 donnent des résultats similaires, il est probable qu'une diminution plus graduelle de la distance des disques de broyage permettra de mieux détruire les ponts produits lors du recuit.

Les particules de poudre consolident légèrement lors du broyage à disques. Cette consolidation fait augmenter la dureté moyenne de la poudre recuite. Ainsi, la dureté de poudre passe de $438\text{HV}_{0.025}$ à $489\text{HV}_{0.025}$ suite au broyage à disques.

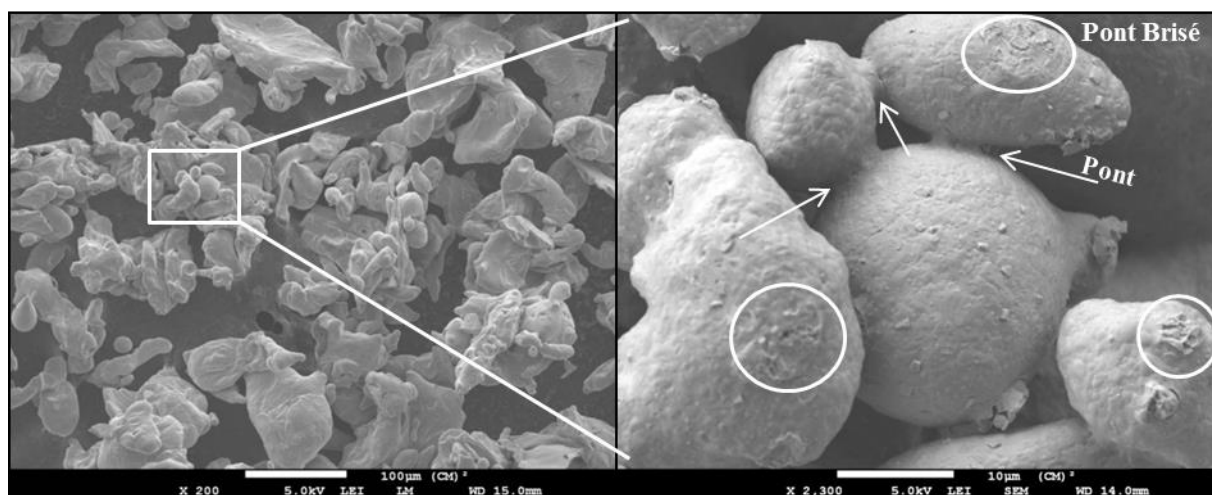


Figure 3-26: Comparaison de la morphologie de la poudre TS4_{A7} atomisée avec celle obtenue après recuit et broyage à disques (essai #3)

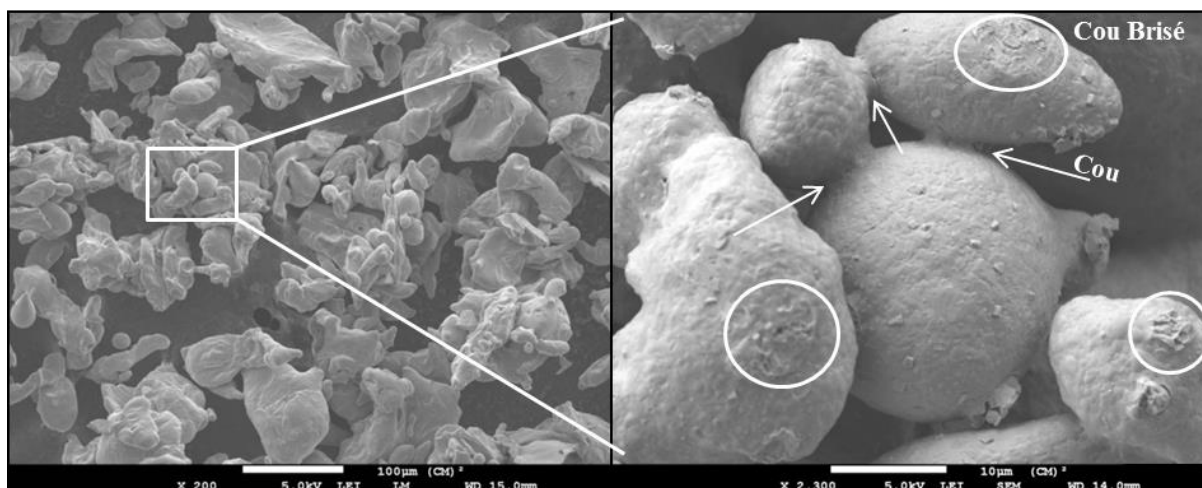


Figure 3-27: Agglomérat de particules qui n'a pas été détruit lors du broyage à disques (essai #2)

3.3 Microstructure et propriétés des poudres TS4 recuites à bas carbone

Des poudres TS4 contenant une teneur plus faible en carbone ont été utilisées afin d'évaluer l'effet de la teneur en carbone sur la compressibilité. Les caractères « CX.X » suite aux lettres TS4 indiquent le pourcentage de carbone que contient la poudre TS4 dont il est question. Ainsi, la poudre TS4_{C2.70} contient 2.70%_m de carbone.

La composition chimique des poudres TS4 est présentée dans le Tableau 3.14. Les valeurs de teneur en carbone s'étendent de 3.66%_m à 0.78%_m. La teneur en chrome, en molybdène et en tungstène est similaire pour toutes les poudres. Les poudres qui possèdent 1.51 et 0.78%_m de carbone contiennent environ 1.50%_m plus de vanadium que les deux autres poudres. Malgré cette différence, ces poudres ont tout de même été utilisées afin d'évaluer l'effet du carbone sur la compressibilité.

Les poudres TS4 contenant un plus faible pourcentage de carbone ont été recuites avec le traitement HT45_{opt}. Ce recuit a été développé pour la poudre TS4_{A7} et n'est donc pas optimisé pour les poudres TS4 contenant une plus faible quantité de carbone. Cependant, étant donné que les objectifs sont 1) d'évaluer l'effet du pourcentage de carbone sur la compressibilité de mélanges constitués en partie de poudre TS4 et 2) de maximiser cette compressibilité, les poudres à faible teneur en carbone ont tout de même été recuites avec le recuit HT45_{opt} afin de diminuer leur dureté pour augmenter leur compressibilité.

Tableau 3.14: Composition chimique des poudres TS4 contenant un plus faible %C

	%mC	%mCr	%mMo	%mV	%mW
TS4 _{A7}	3.66	12.36	1.56	5.56	2.03
TS4 _{C2.70}	2.70	12.66	1.66	5.87	2.56
TS4 _{C1.51}	1.51	12.35	1.23	7.30	2.36
TS4 _{C0.78}	0.78	12.32	1.51	7.00	2.39

La microstructure des poudres TS4 à faible teneur en carbone après recuit est présentée à la Figure 3-28. Il est important de noter que la micrographie de la microstructure de la poudre TS4_{C0.78} est présentée à un grossissement plus faible que pour les autres microstructures puisqu'elle est considérablement plus grossière.

La fraction volumique de carbures de chacune de ces microstructures a été mesurée par analyse d'images (Tableau 3.15). Les mesures montrent que la fraction volumique des carbures diminue lorsque la teneur en carbone diminue (la tendance inverse est observée pour la fraction volumique de la matrice). Les résultats montrent également que la fraction volumique des carbures riches en vanadium demeure plutôt constante lorsque le pourcentage de carbone de la poudre TS4 diminue. La fraction volumique des carbures riches en chrome, cependant, diminue lorsque le pourcentage de carbone de la poudre TS4 diminue.

Tableau 3.15: Fraction volumique des carbures en fonction du %C de la poudre TS4

	TS4 _{A7} HT45 _{opt} Ar	TS4 _{C2.70} HT45 _{opt} Ar	TS4 _{C1.51} HT45 _{opt} Ar	TS4 _{C0.78} HT45 _{opt} Ar	TS4 _{A7} HT45 N ₂
% total des carbures	39% v	31% v	15% v	9% v	58% v
Carbure riche en V	7% v	7% v	6% v	7% v	9% v
Carbure riche en Cr	32% v	23% v	9% v	2% v	43% v
Phase blanche / PPN ₂	-	1% v	0.1% v	0.4% v	6% v (PPN ₂)
Matrice	61% v	69% v	85% v	91% v	42% v

La forme des carbures observés dans la microstructure de la poudre TS4_{C2.70} est différente de celle observée dans la microstructure de la poudre TS4_{A7} recuite. De fins carbures de forme allongée dont la largeur est plus petite que 200nm sont situés dans la matrice près des carbures de forme arrondie (voir image en contraste topographique, Figure 3-28). Ces fins carbures sont très difficiles à différencier de la matrice sur l'image en contraste chimique (voir Figure 3-29). De plus, la phase blanche a précipité en bordure de ces carbures allongés. La taille maximale des précipités de la phase blanche est d'environ 75nm. La poudre TS4_{A7} recuite contient environ 39%v de carbures avec deux types de carbures différents tandis que la poudre TS4_{C2.70} recuite contient environ 31%v de carbures avec trois types de carbures différents.

La microstructure de la poudre TS4_{C1.51} recuite montre des ressemblances avec la microstructure de la poudre TS4_{A7} recuite. En effet, deux types de carbures différents et de forme arrondie apparaissent dans la microstructure. Cependant, contrairement à la microstructure de la poudre TS4_{A7} recuite, la microstructure de la poudre TS4_{C1.51} recuite contient une faible quantité de petits précipités de phase blanche. La poudre TS4_{A7} recuite contient environ 39%v de carbures avec deux types de carbures différents tandis que la poudre TS4_{C1.51} recuite contient environ 15%v de carbures avec trois types de carbures différents.

La microstructure de la poudre TS4_{C0.78} contient également deux types de carbures⁸ de forme arrondie. En contraste chimique, ces carbures apparaissent plus sombres que la matrice. Cette observation suggère que les carbures ont un numéro atomique moyen plus faible que celui de la matrice. Cette poudre contient également une phase blanche. C'est d'ailleurs dans cette microstructure que la taille des précipités de la phase blanche est la plus importante (longueur 1µm, largeur < 100nm).

⁸ Confirmé par cartographie EDS du chrome et du vanadium

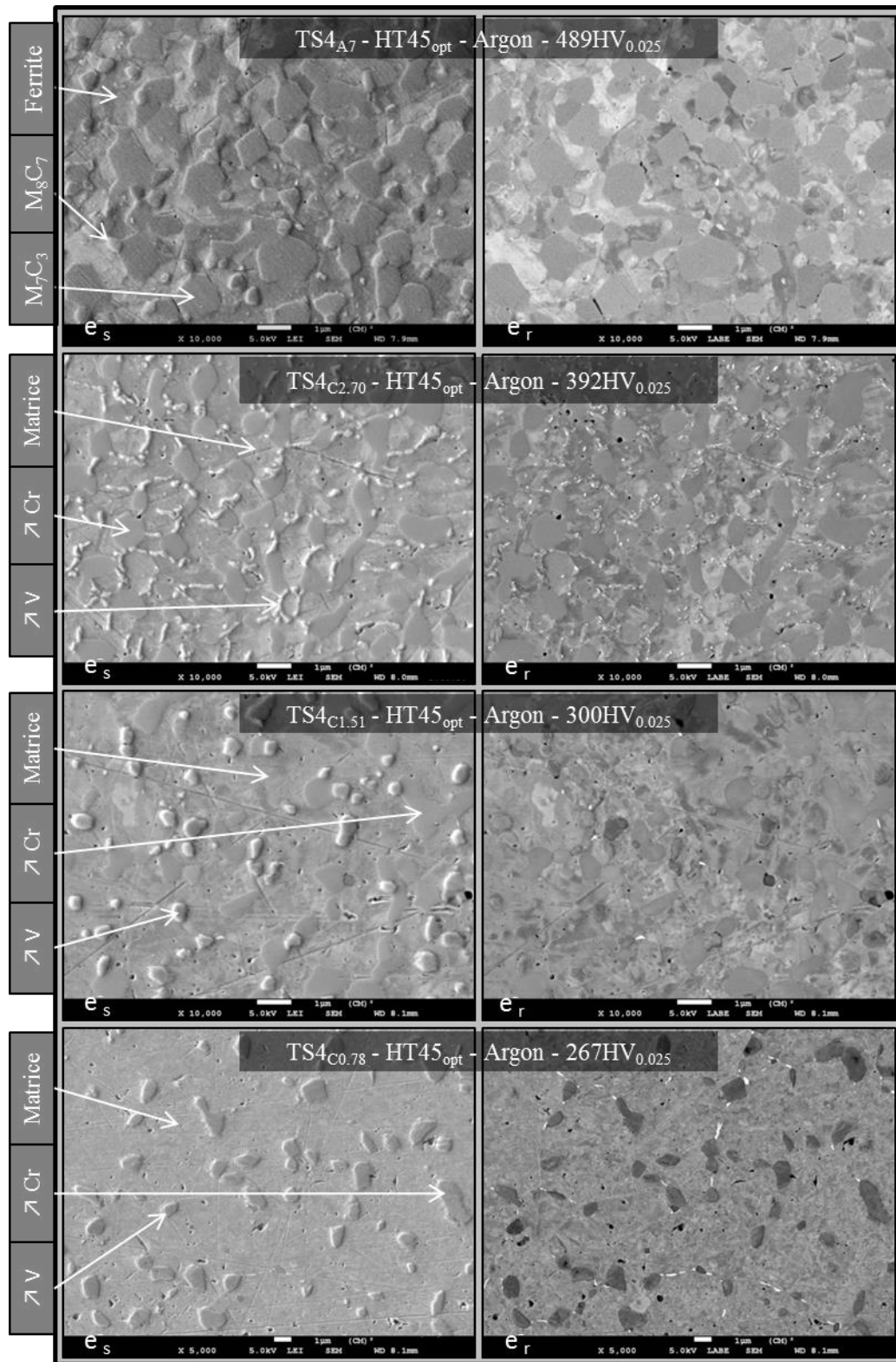


Figure 3-28: Microstructure des poudres TS4 bas carbone. ATTENTION: le grossissement des micrographies pour la poudre TS4C0.78 est plus faible que pour les autres micrographies

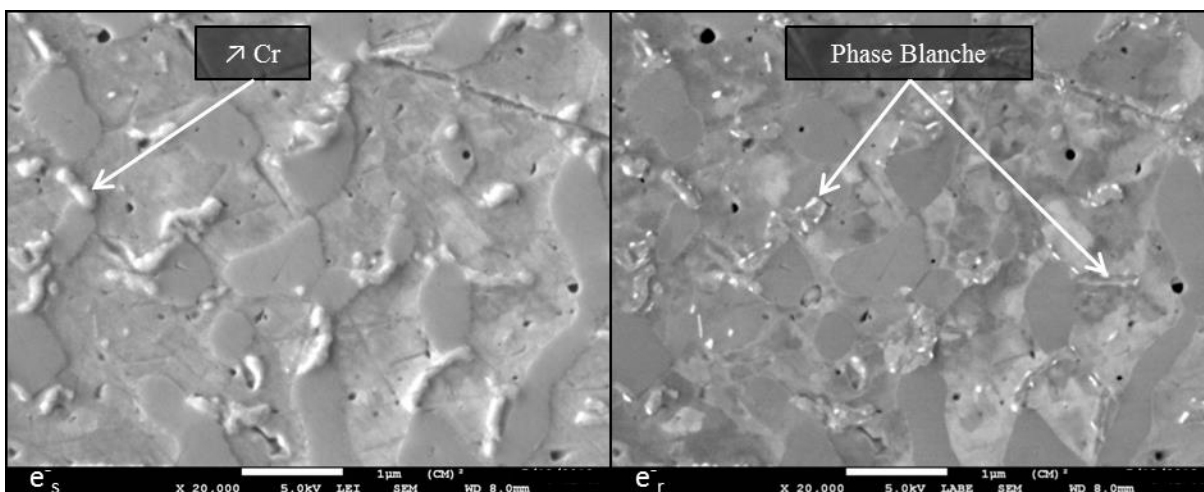


Figure 3-29 : Microstructure de la poudre TS4C2.70 recuite (HT45_{opt} Ar)

Les carbures des poudres TS4 à bas carbone ont été analysés par EDS. Les spectres EDS sont présentés à la Figure 3-30, à la Figure 3-31 et à la Figure 3-32. Chaque figure correspond à une poudre. Les ratios d'intensité ont également été calculés pour chaque carbure de chaque poudre. Ces calculs sont présentés au Tableau 3.16, au Tableau 3.17 et au Tableau 3.18. Chaque tableau correspond à une poudre.

Des carbures de composition chimique semblable sont observés dans toutes les poudres TS4 recuites sous argon. En effet, des carbures riches en chrome et des carbures riches en vanadium ont été observés dans les quatre poudres (TS4_{A7}, TS4_{C2.70}, TS4_{C1.51} et TS4_{C0.78}). Aucune analyse XRD n'a été effectuée sur les poudres à plus faible pourcentage de carbone. Il est donc impossible d'affirmer que les carbures riches en chrome sont de type M_7C_3 et que les carbures riches en vanadium sont de type M_8C_7 .

Les calculs des ratios d'intensité montrent que la quantité de chrome présente dans la matrice des poudres TS4 recuites sous argon augmente lorsque le pourcentage de carbone de la poudre TS4 diminue (voir Figure 3-33, P. 85). Ce résultat concorde avec ceux qui montrent que la fraction volumique des carbures riches en chrome diminue lorsque le pourcentage de carbone de la poudre TS4 diminue (Tableau 3.15, P. 78).

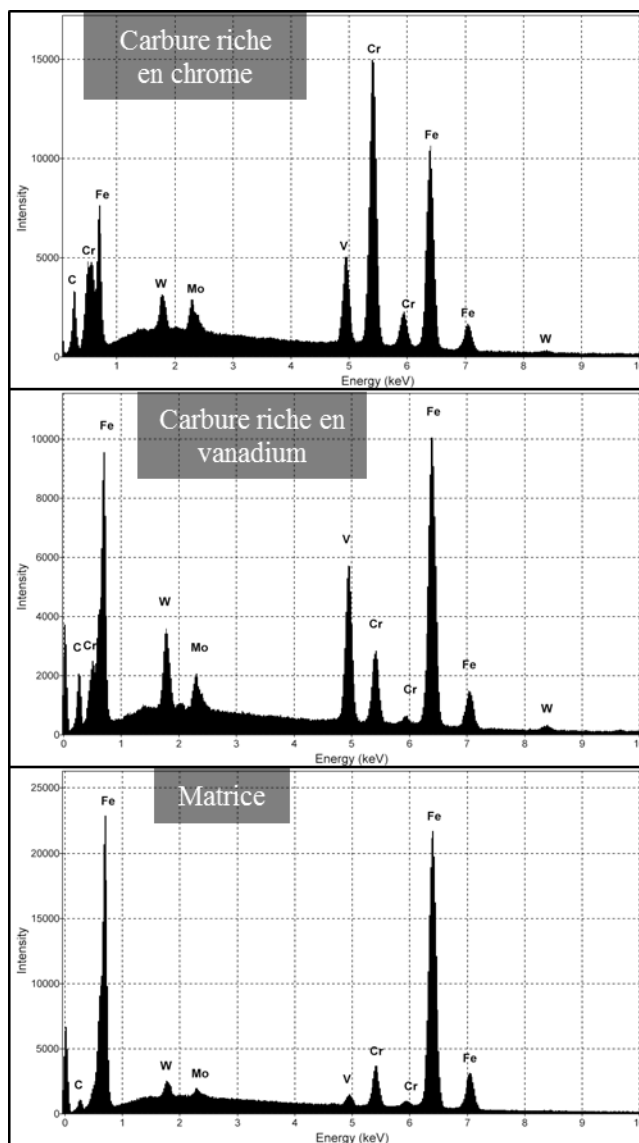


Figure 3-30: Spectres EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4_{C2.70} HT45 Ar

Tableau 3.16: Ratios d'intensités calculés avec les spectres EDS de la poudre TS4_{C2.70} HT45 Ar

	Riches en chrome		Riches en vanadium		Matrice	
Raie	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)
W M α	5954	4%	11946	8%	5764	3%
Mo L α	6143	4%	5739	4%	2852	2%
V K α	21558	14%	36280	25%	6995	4%
Cr K α	63046	41%	15188	11%	18347	10%
Fe K α	55915	37%	73862	52%	146928	81%

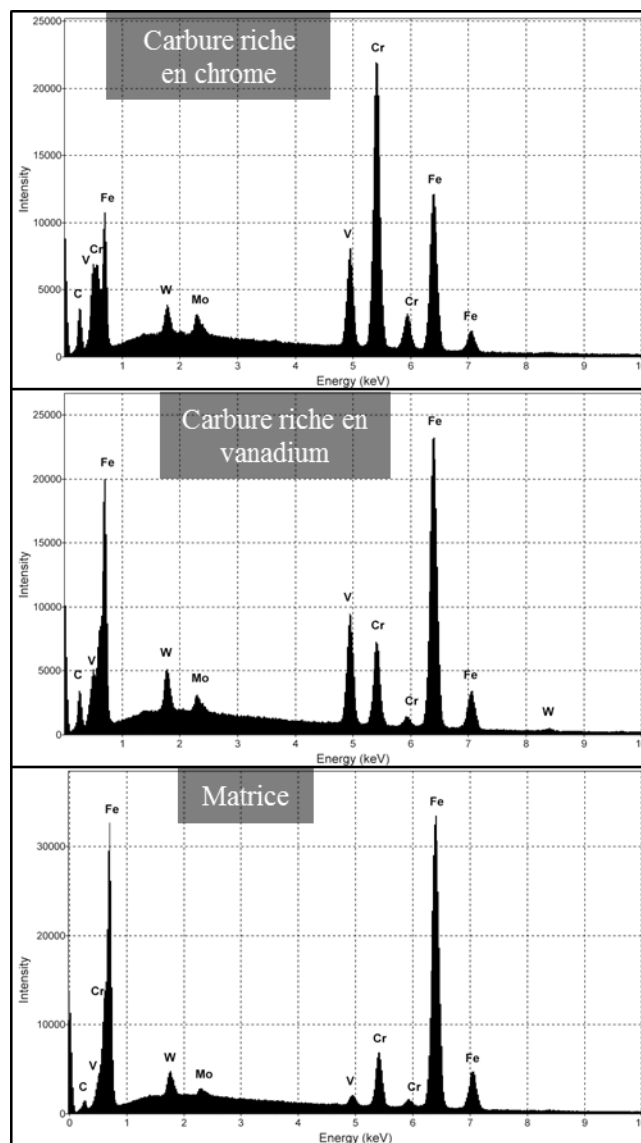


Figure 3-31: Spectres EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4_{C1.51} HT45 Ar

Tableau 3.17: Ratios d'intensités calculés avec les spectres EDS de la poudre TS4_{C1.51} HT45 Ar

	Riches en chrome		Riches en vanadium		Matrice	
Raie	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)
W M α	8813	3%	16016	5%	13018	4%
Mo L α	7613	3%	6632	2%	4179	1%
V K α	49941	17%	59599	20%	7718	2%
Cr K α	133799	46%	41153	14%	38115	12%
Fe K α	88586	31%	173585	58%	249572	80%

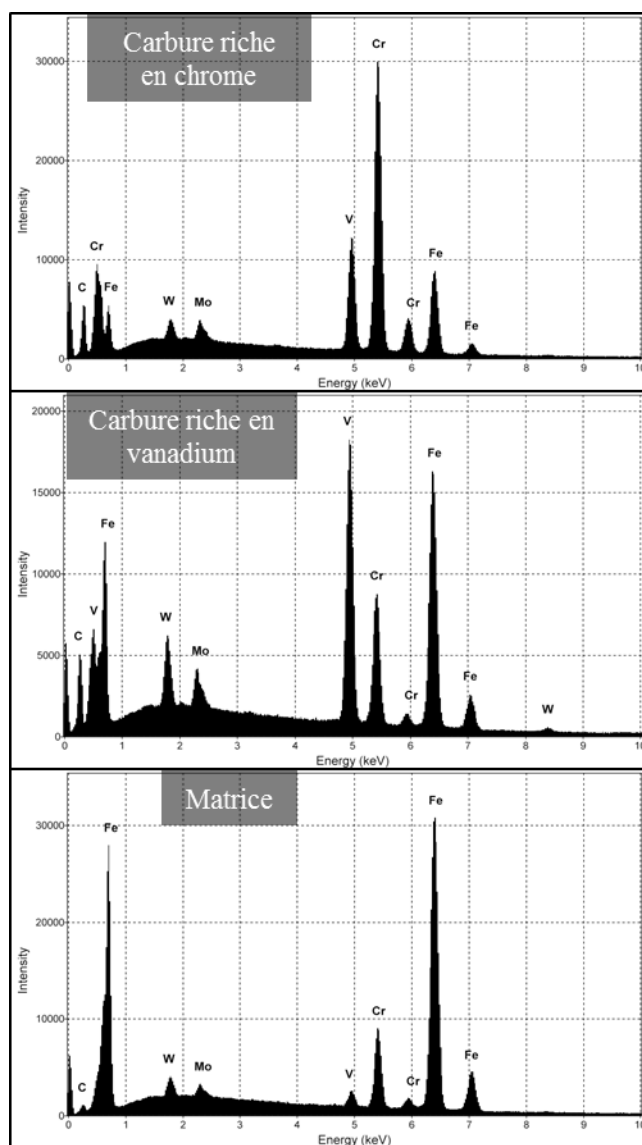


Figure 3-32: Spectres EDS des constituants microstructuraux de la poudre TS4_{C0.78} HT45 Ar

Tableau 3.18: Ratios d'intensités calculés avec les spectres EDS de la poudre TS4_{C0.78} HT45 Ar

	Riches en chrome		Riches en vanadium		Matrice	
Raie	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)	Comptes	I/sum(I)
W M α	8642	3%	21373	6%	9919	3%
Mo L α	10439	3%	11969	4%	6214	2%
V k α	78371	23%	110980	33%	10723	3%
Cr k α	182448	53%	50629	15%	51196	17%
Fe k α	62589	18%	137223	41%	231150	75%

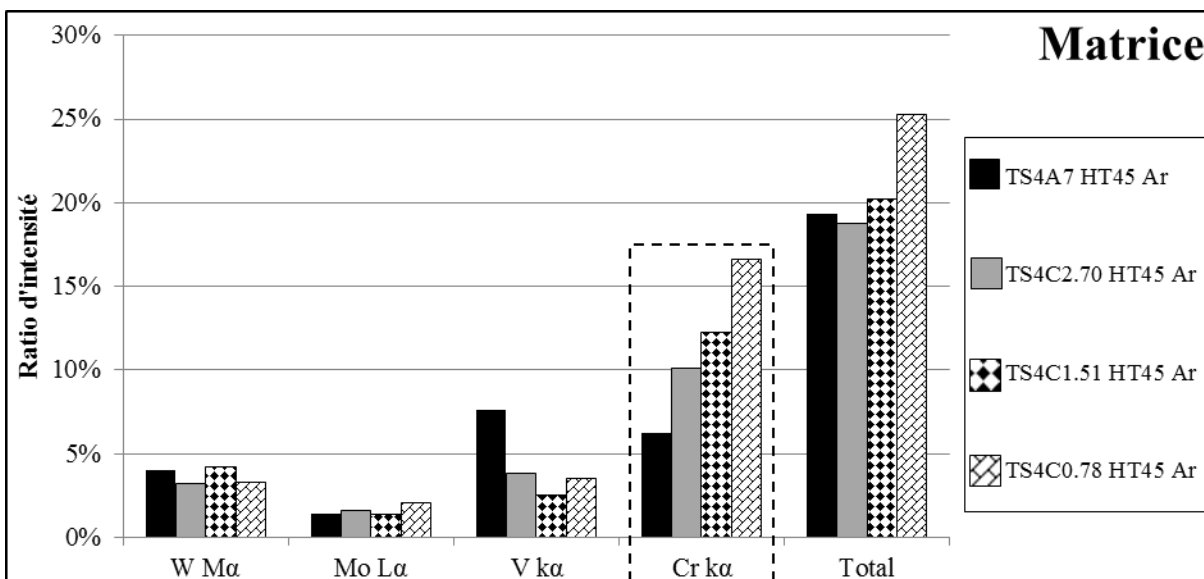


Figure 3-33: Ratios d'intensités des éléments d'alliage dans la matrice des poudres TS4 après le recuit HT45 sous argon. Total = %W $M\alpha$ + %Mo $L\alpha$ + %V $k\alpha$ + %Cr $k\alpha$

La densité apparente et l'écoulement des poudres TS4 à bas carbone à l'état atomisé ont été mesurés. Ces propriétés n'ont pas été mesurées pour la version recuite de ces poudres puisque les quantités de poudres recuites n'étaient pas suffisantes pour faire des tests conformes à la norme ASTM B212. Les résultats sont présentés à la Figure 3-34. Les résultats montrent que les poudres TS4 à bas carbone ont de meilleures propriétés que la poudre TS4_{A7} à l'état atomisé.

La poudre qui contient la plus faible teneur en carbone a une densité apparente significativement plus faible que celle des autres poudres TS4 à bas carbone (2.81 par rapport à 3.44 et 4.02g/cm³). La densité apparente de la poudre TS4_{C0.78} n'est pas supposée être aussi faible puisque sa composition chimique en éléments d'alliages est similaire à celle des autres poudres. Pour que la densité apparente de cette poudre soit plus faible, il faut que la poudre elle-même contienne nettement plus de porosités internes que les deux autres poudres. Des micrographies des poudres TS4 à bas carbone recuites sont présentées à la Figure 3-35. Ces micrographies montrent que la poudre TS4_{C0.78} recuite est effectivement plus poreuse que la poudre TS4_{C2.70}.

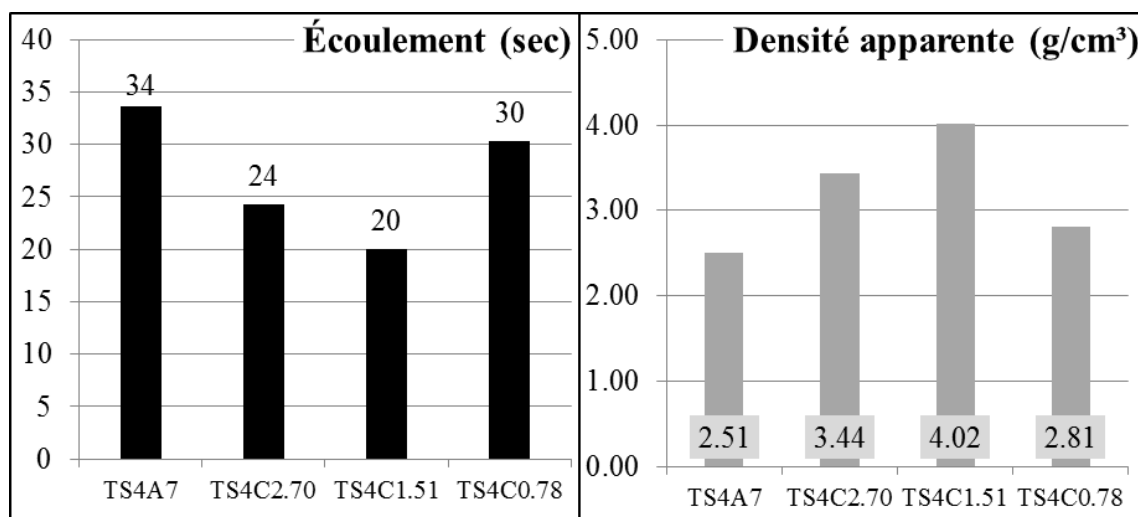


Figure 3-34: Densité apparente et écoulement des poudres TS4 bas carbone à l'état atomisé

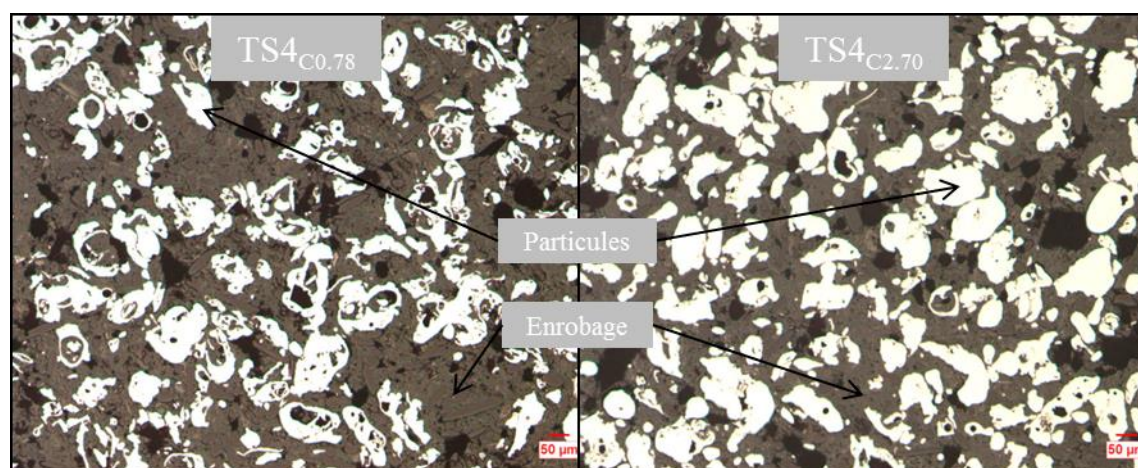


Figure 3-35: Porosités de la poudre TS4_{C0.78} recuite comparativement aux porosités de la poudre TS4_{C2.70}

La distribution granulométrique des poudres à bas carbone recuites est présentée à la Figure 3-36. Les résultats montrent que ces poudres sont légèrement plus grossières que la poudre TS4_{A7} recuite et broyée au broyeur à disque. De plus, la partie fine des poudres TS4_{C2.70} et TS4_{C0.78} est considérablement plus grossière que celle de la poudre Atomet 1001. En effet, le d_{10} de l'Atomet 1001 est de 40µm tandis que le d_{10} des poudres TS4_{C2.70} et TS4_{C0.78} est d'environ 50µm.

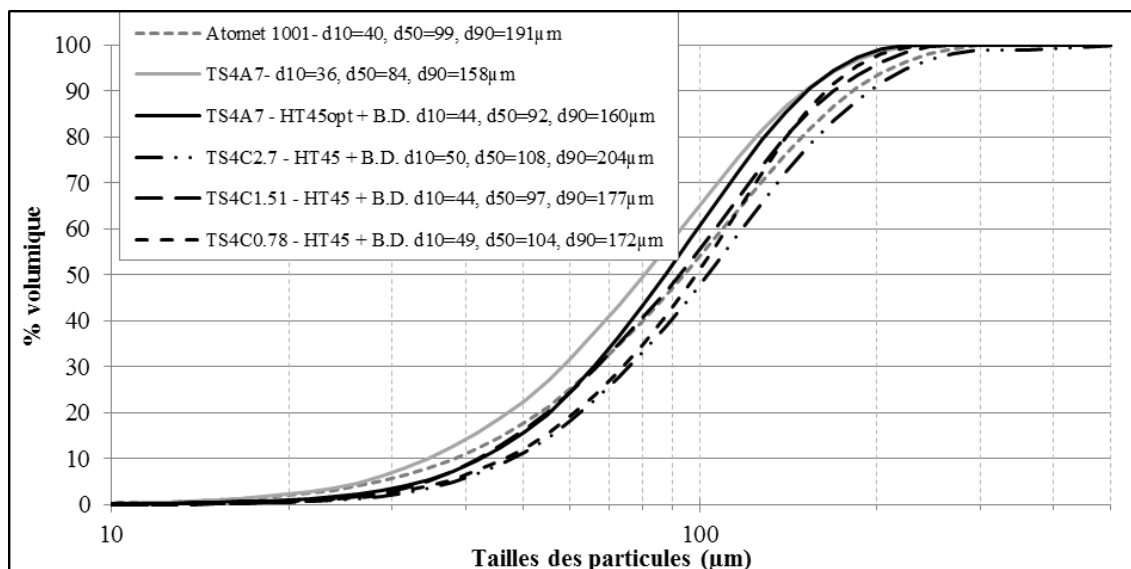


Figure 3-36: Distribution granulométrique des poudres TS4 à bas carbone recuites

3.4 Microdureté des poudres TS4 utilisées pour ce projet

La microdureté des poudres TS4 utilisées pour évaluer l'amélioration de la compressibilité de mélanges est présentée dans le Tableau 3.19. Les résultats montrent que la microdureté des poudres atomisées diminue lorsque le pourcentage de carbone diminue. En effet, la microdureté maximale ($935\text{HV}_{0.025}$) est associée à la poudre contenant la plus grande quantité de carbone (3.66% mC) tandis que la microdureté minimale ($455\text{HV}_{0.025}$) est associée à la poudre ayant la plus faible quantité de carbone. La même tendance est maintenue pour les poudres recuites et broyées au broyeur à disques (max = $489\text{HV}_{0.025}$ et min = $267\text{HV}_{0.025}$). Cette diminution de la microdureté lorsque le pourcentage de carbone diminue valide les résultats présentés dans le Tableau 3.15 (P. 78) qui montraient que la fraction volumique des carbures diminue lorsque le pourcentage de carbone diminue.

Le recuit HT45_{opt} a été efficace pour toutes les poudres TS4. En effet, le recuit HT45_{opt} a permis de réduire la microdureté des poudres atomisées de 45% en moyenne.

Tableau 3.19: Microdureté des poudres TS4 utilisées pour ce projet. B.D.= broyage à disques

	Poudre	Microdureté HV _{0.025}	Écart Type	% de Réduction
TS4 _{A7}	TS4 _{A7}	935	51	
	TS4 _{A7} - HT45 _{opt}	438	22	
	TS4 _{A7} - HT45 _{opt} + B.D.	489	18	47%
	TS4 _{A7} - HT45 N ₂ + B.D.	609	21	
TS4 _{C2.7}	TS4 _{C2.7}	665	13	
	TS4 _{C2.7} - HT45 _{opt} + B.D.	392	12	41%
TS4 _{C1.51}	TS4 _{C1.51}	603	35	
	TS4 _{C1.51} - HT45 _{opt} + B.D.	300	7	50%
TS4 _{C0.78}	TS4 _{C0.78}	455	28	
	TS4 _{C0.78} - HT45 _{opt} + B.D.	267	26	41%

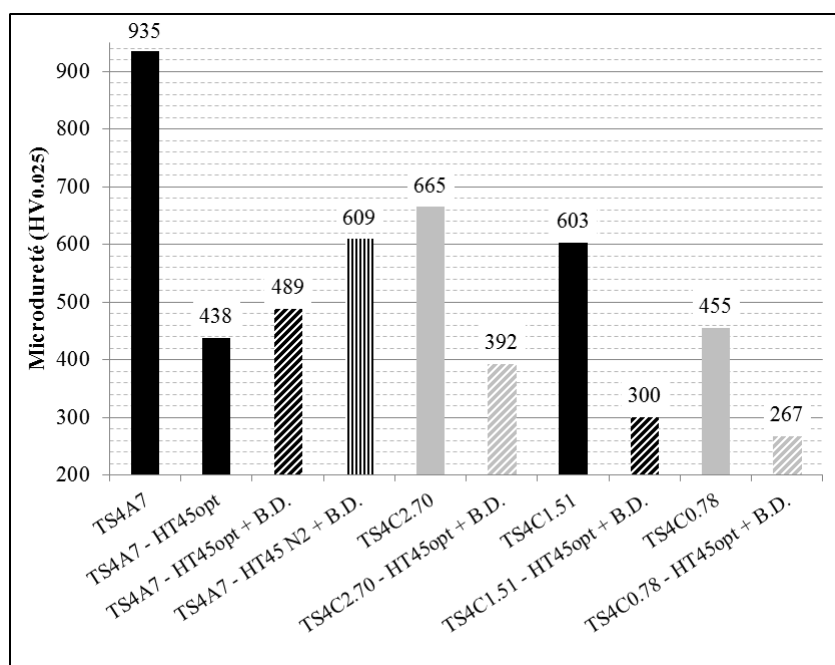


Figure 3-37: Microdureté des poudres TS4 utilisées pour ce projet. B.D. = Broyage à Disques

La microdureté des poudres TS4 atomisées et recuites sous argon est affichée en fonction du pourcentage de carbone à la Figure 3-38. Ces résultats montrent qu'il y a une corrélation forte entre la microdureté de la poudre TS4 et sa teneur en carbone, et ce, aussi bien à l'état atomisée qu'à l'état recuite.

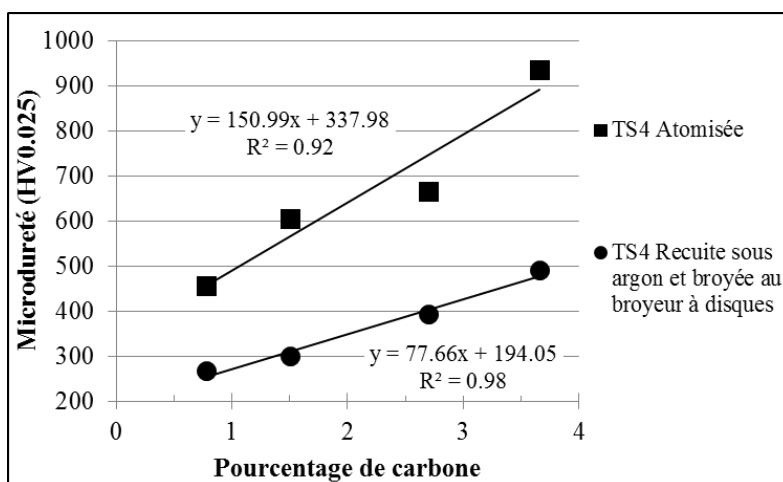


Figure 3-38: Microdureté des poudres TS4 atomisées et recuite sous argon en fonction de la teneur en carbone

3.5 Amélioration de la compressibilité de mélanges contenant de la poudre TS4_{A7} et de la poudre Atomet 1001

Dans cette section, l'effet de la poudre TS4_{A7} recuite sur la compressibilité de certains mélanges est caractérisé. Les résultats obtenus avec la poudre recuite sont comparés avec ceux obtenus avec la poudre telle qu'atomisée. L'effet d'un broyage à faible énergie au broyeur à boulets est également investigué. L'hypothèse principale est que le broyage à faible énergie déformera légèrement les particules. Ceci aurait pour effet de diminuer la friction entre les particules lors de la compaction ce qui pourrait augmenter la compressibilité des mélanges. Finalement, une section est dédiée à l'effet du pourcentage de carbone sur la compressibilité de mélanges.

Tous les mélanges présentés dans cette section contiennent de la poudre TS4_{A7}, de la poudre Atomet 1001 et 0.5% m de kenolube.

3.5.1 Effet du broyage à boulets à faible énergie (MPbs)

La poudre TS4_{A7} a été broyée au broyeur à boulets à faible énergie pour en arrondir légèrement la forme. L'hypothèse poursuivie est que cette étape aurait pour effet d'arrondir les particules ce qui réduirait la friction entre les particules lors des opérations de métallurgie des poudres subséquentes. Ceci faciliterait la réorganisation des particules de poudre lors de l'étape initiale de la compaction ce qui pourrait augmenter la compressibilité du mélange.

La poudre TS4_{A7} telle qu'atomisée a été broyée pour des durées de temps différentes afin de caractériser l'effet du temps de broyage sur la densité apparente et l'écoulement de la poudre.

La Figure 3-39 montre que la densité apparente de la poudre TS4_{A7} augmente lorsque le temps de broyage augmente. La densité apparente de la poudre atomisée est de 2.51g/cm³ et atteint un plateau après 3h de broyage avec une valeur de 2.98g/cm³.

La Figure 3-39 montre également que le temps d'écoulement diminue lorsque le temps de broyage augmente. Le temps d'écoulement de la poudre atomisée est de 33.7sec et atteint un plateau après 1h de broyage. Le temps d'écoulement de la poudre à ce plateau est d'environ 24sec. Le temps d'écoulement augmente jusqu'à 28sec pour une durée de broyage de 6h.

La distribution granulométrique des poudres présentée à la Figure 3-40 montre que la taille des particules diminue significativement à partir d'un broyage d'une durée de 3h. En effet, le d_{50} passe de $84\mu\text{m}$ à $73\mu\text{m}$ après 3h de broyage tandis qu'il diminue jusqu'à $56\mu\text{m}$ après 6h de broyage.

La Figure 3-41 présente la morphologie des particules avant broyage et après des broyages de 3h et de 6h. Ces images confirment que le broyage a pour effet d'arrondir légèrement les particules. De plus, ces images confirment que la taille des particules diminue lorsque la durée de frittage augmente.

Le broyage permet d'arrondir légèrement les particules. Ceci a pour effet de diminuer la friction entre les particules et permet d'augmenter la densité apparente et de diminuer le temps d'écoulement. La diminution de la taille moyenne des particules, cependant, fait augmenter la quantité de surface des particules ce qui a pour effet d'amplifier la friction entre celles-ci. Ainsi, après 6h de broyage, l'augmentation de la friction causée par la réduction de la taille des particules supplante la diminution de la friction causée par l'arrondissement des particules. Ceci a pour effet d'augmenter le temps d'écoulement de la poudre, mais n'a pas d'effet sur sa densité apparente.

La poudre broyée pendant 3h au broyeur à boulets à faible énergie a été choisie pour faire des essais de compressibilité puisqu'elle maximise la densité apparente tout en modifiant le moins possible la distribution de la taille de la poudre. De plus, cette poudre minimise le temps d'écoulement.

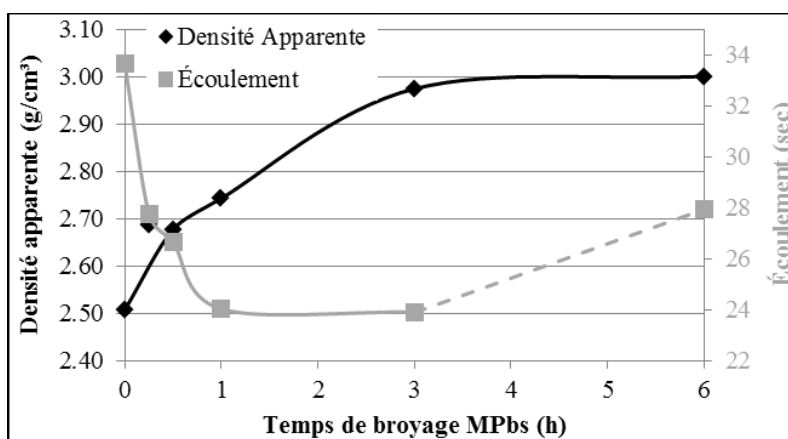


Figure 3-39: Effet du broyage à boulets à faible énergie (MPbs) sur la densité apparente et l'écoulement de la poudre TS4A7

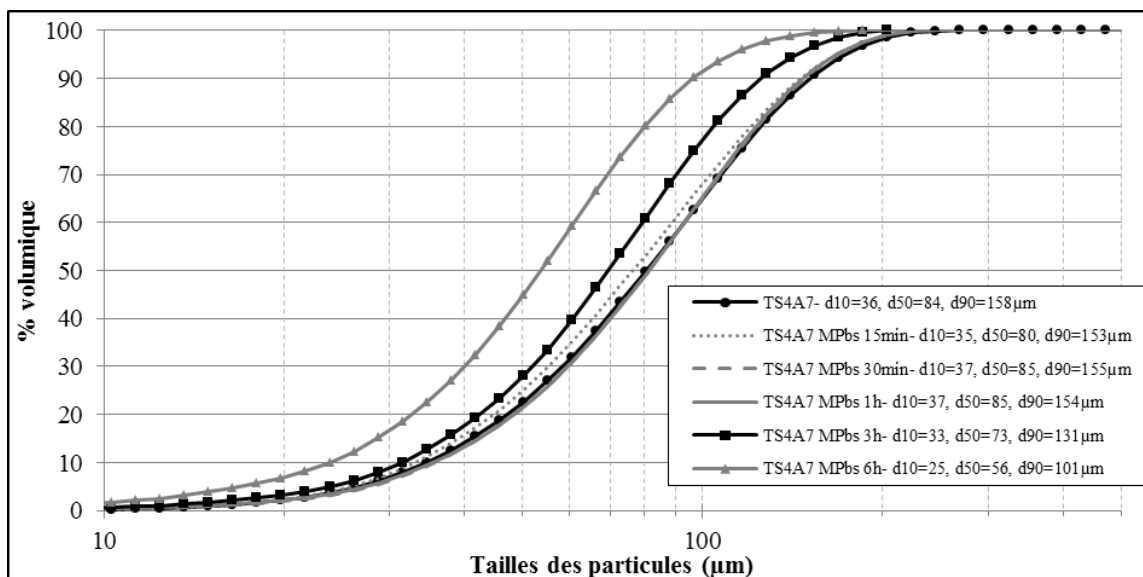


Figure 3-40: Effet du broyage à boulets à faible énergie (MPbs) sur la distribution granulométrique de la poudre TS4_{A7}

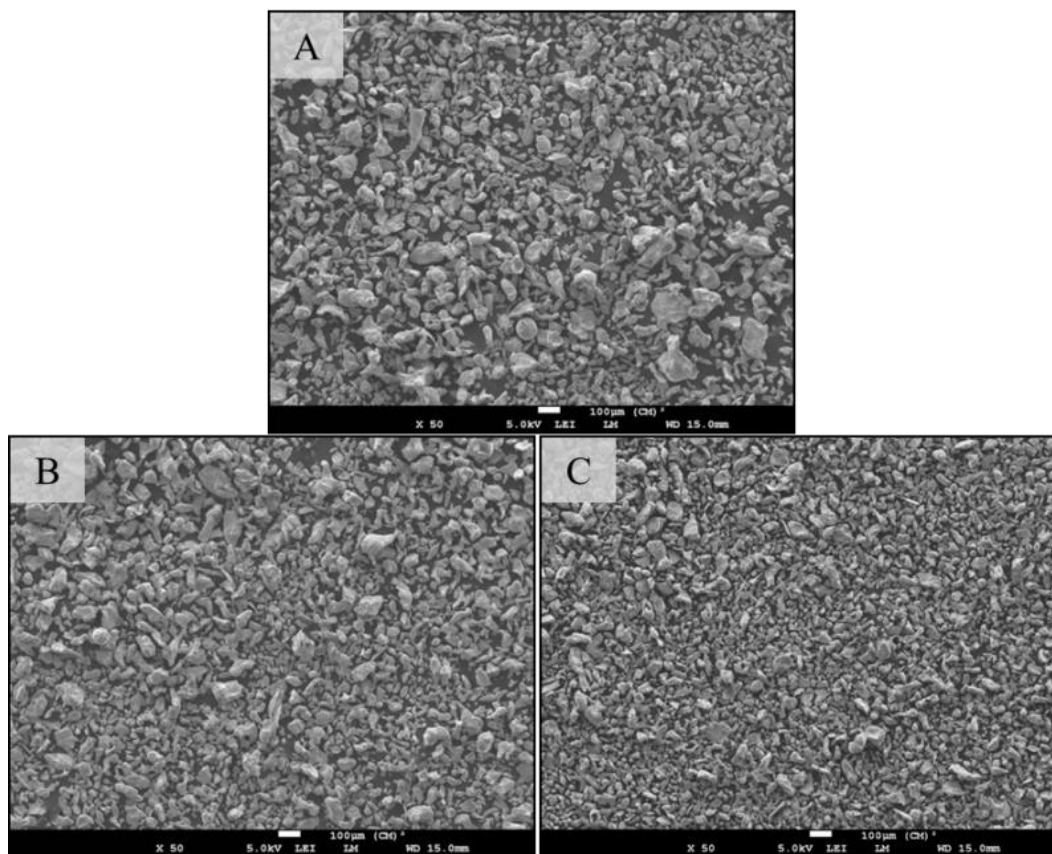


Figure 3-41: Morphologie des particules TS4_{A7} suite au broyage à boulet à faible énergie.

A) état atomisée, B) après 3h de broyage, C) après 6h de broyage

Un seul mélange a été préparé avec la poudre broyée au broyeur à boulets à faible énergie. Ce mélange contient 20%*m* de poudre TS4_{A7} broyée au Mpbs pendant 3h, 80%*m* de Atomet 1001 et 0.5%*m* de kenolube.

La densité à cru mesurée pour ce mélange est de 6.82g/cm³. Cette valeur est très similaire à celle du mélange contenant 20%*m* de poudre TS4_{A7} telle qu'atomisée (6.79g/cm³). Les résultats sont présentés dans la Figure 3-42. Ainsi, bien que le broyage au broyeur à boulets à faible énergie améliore significativement la densité apparente et l'écoulement de la poudre, celui-ci n'influence pas significativement la compressibilité d'un mélange contenant 20%*m* de poudre TS4_{A7} et de l'Atomet 1001.

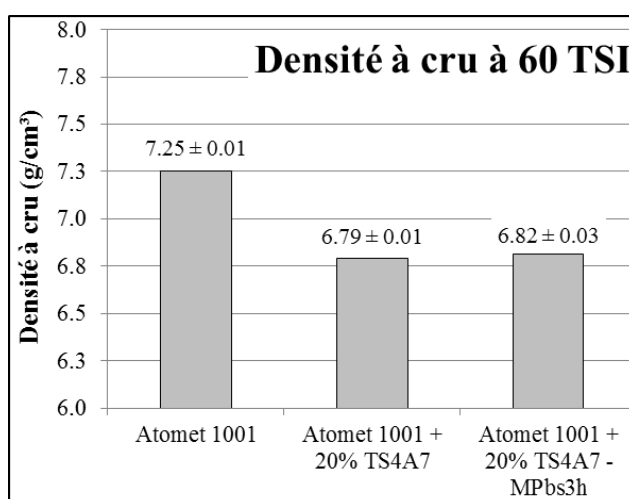


Figure 3-42: Densité à cru d'un mélange contenant 20%*m* de poudre TS4_{A7} Mpbs 3h + 80%*m* Atomet 1001 en comparaison avec celle d'un mélange contenant 20%*m* de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé et 80%*m* de Atomet 1001 et en comparaison avec celle de la poudre Atomet 1001

3.5.2 Effet du recuit HT45_{opt} sur la compressibilité de mélanges contenant de la poudre TS4_{A7} et de la poudre Atomet 1001

Des mélanges contenant de 20 à 90 %*m* de poudre TS4_{A7} recuite et de la poudre Atomet 1001 ont été produits afin de caractériser l'effet du recuit HT45_{opt} sur la compressibilité. Le Tableau 3.20 résume les mélanges. Les mélanges présentés dans ce tableau ont tous été compactés à 60 TSI. Les mélanges qui sont suivis d'une étoile (*) ont également été compactés à 40 et 50 TSI.

Tableau 3.20: Mélanges produits pour étudier l'effet du recuit HT45_{opt} sur la compressibilité

#	TS4 _{A7} atomisée	TS4 _{A7} HT45 _{opt}	Atomet 1001	%m Kenolube
Mél 1*	-	0% m	100% m	0.5
Mél 2*	20% m	-	80% m	0.5
Mél 3*	-	20% m	80% m	0.5
Mél 4	-	30% m	70% m	0.5
Mél 5*	-	40% m	60% m	0.5
Mél 6	-	50% m	50% m	0.5
Mél 7*	-	75% m	25% m	0.5
Mél 8	-	90% m	10% m	0.5

La densité apparente et l'écoulement des mélanges du Tableau 3.20 sont présentés à la Figure 3-43. Les résultats montrent que la densité apparente diminue lorsque la fraction volumique de la poudre TS4_{A7} augmente. Les résultats montrent également que l'écoulement augmente lorsque la fraction volumique de la poudre TS4_{A7} augmente. Ces résultats sont comparés à la loi des mélanges à la Figure 3-44. La figure illustre bien que les données mesurées suivent plutôt bien la loi des mélanges.

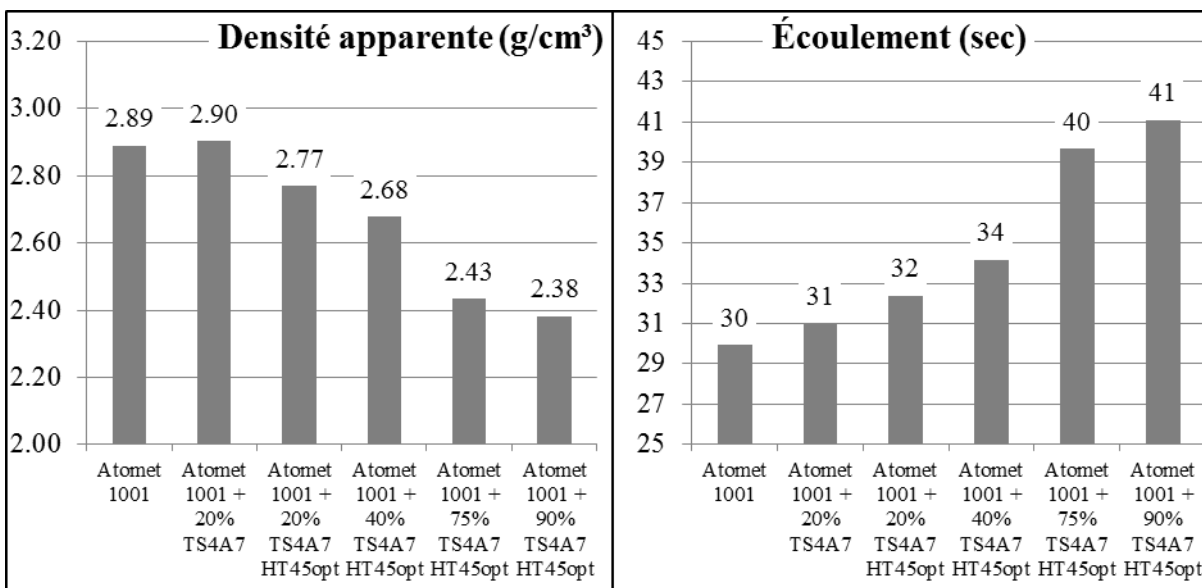


Figure 3-43: Densité apparente et écoulement des mélanges contenant de l'Atomet 1001 et de la poudre TS4_{A7} recuite et non recuite

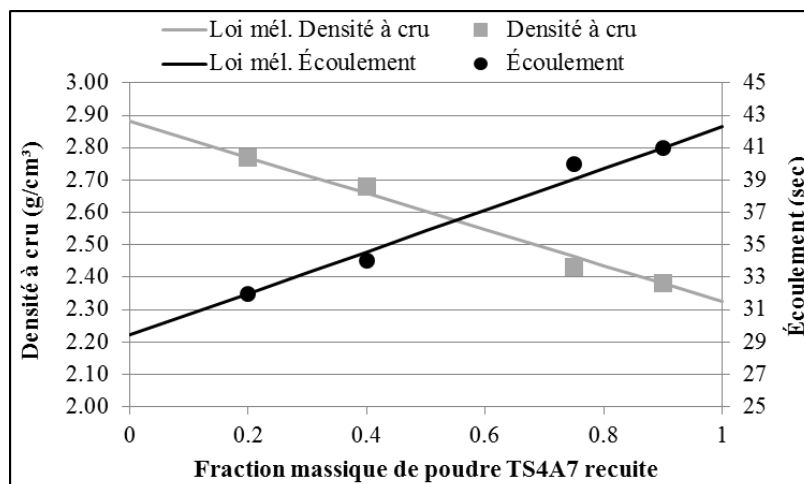


Figure 3-44: Densité à cru et écoulement des mélanges Atomet1001 + TS4_{A7} recuite sous argon comparés à la loi des mélanges

Les densités à cru mesurées suite à une compaction de 60TSI sont présentées à la Figure 3-45. Dans cette figure, la densité à cru du mélange contenant la poudre TS4_{A7} telle qu'atomisée est représentée par un carré. Les cercles représentent la densité à cru des mélanges contenant la poudre TS4_{A7} recuite avec le recuit HT45_{opt}.

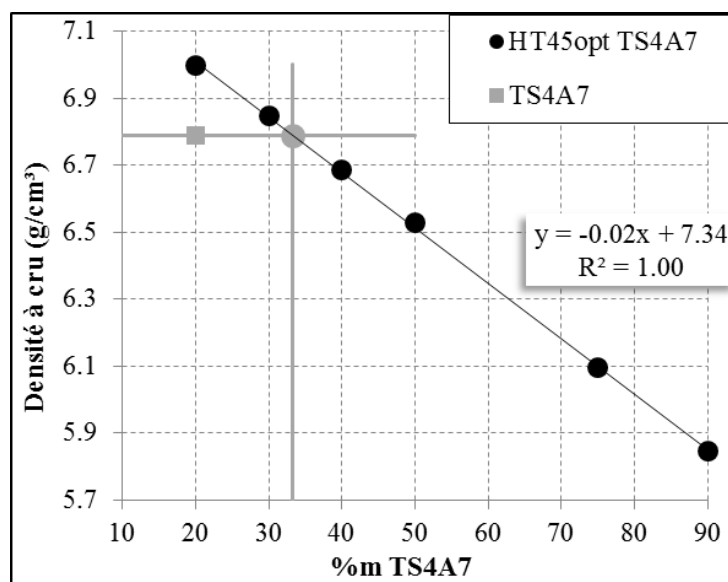


Figure 3-45: Densité à cru en fonction du pourcentage de TS4_{A7} (60TSI). Les cercles représentent les mélanges contenant la poudres TS4_{A7} recuite (HT45_{opt}) et le carré représente le mélange contenant la poudre TS4_{A7} à l'état atomisé.

Les résultats montrent que l'utilisation de la poudre recuite plutôt que la poudre atomisée permet d'augmenter la densité à cru. En effet, la densité à cru passe de 6.79 à 7.00 g/cm³ lorsque le mélange est constitué de 20%_m de poudre TS4_{A7} recuite plutôt que de 20%_m de poudre à l'état atomisée. Le graphique montre également que la densité à cru diminue linéairement lorsque la quantité de poudre TS4_{A7} recuite présente dans le mélange augmente. La courbe de régression et son équation sont présentées sur le graphique. L'équation de régression a un coefficient de détermination de 1.00. Il est possible de calculer la quantité de poudre recuite requise pour obtenir une densité à cru similaire à celle obtenue avec la poudre à l'état atomisé en utilisant l'équation de régression. Le calcul donne une valeur de 33%_m ($x = (y - 7.34) / -0.02$; où $y = 6.79\text{g/cm}^3$). Ce résultat signifie qu'il est possible d'obtenir une densité à crue similaire à celle du mélange contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} atomisée en insérant 33%_m de poudre TS4_{A7} recuite. Il s'agit d'une augmentation de la teneur en poudre TS4 de 65% ($20 + 20 * 65\% = 33$).

Les mélanges suivis d'une étoile dans le Tableau 3.20 ont été pressés à 40, 50 et 60 TSI. La densité à cru de ces comprimés a été mesurée. Ces résultats ont permis d'obtenir une courbe de compressibilité pour chacun des mélanges pressés. Les courbes de compressibilité sont présentées à la Figure 3-46.

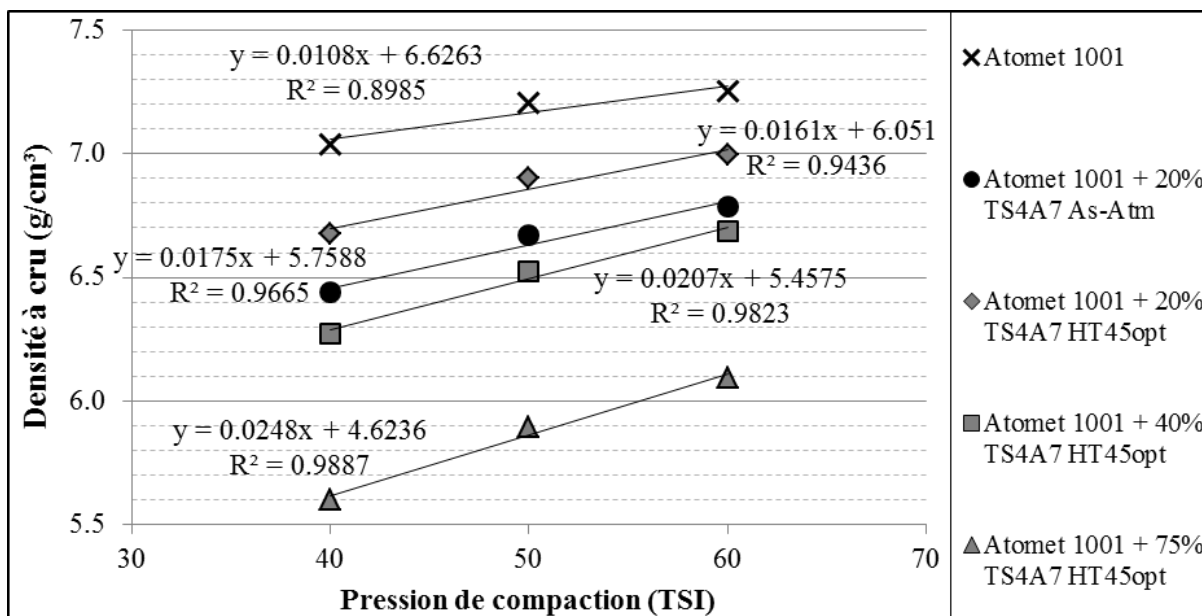


Figure 3-46 : Courbes de compressibilité pour les mélanges constitués de Atomet 1001 et TS4_{A7} recuite et non recuite.

Une courbe de tendance linéaire a été calculée pour chaque courbe de compressibilité. La formule de courbe de tendance dans le coin en bas à gauche de la Figure 3-46 est associée à la courbe de compressibilité avec les plus faibles densités à cru (Atomet 1001 + 75% m TS4_{A7} HT45_{opt}). La deuxième formule à partir du bas ($R^2=0.9823$) est associée à la courbe de compressibilité avec les deuxièmes plus faibles densités à cru (Atomet 1001 + 40% m TS4_{A7} HT45_{opt}). L'emplacement des autres formules des courbes de tendance suit le même raisonnement. Bien que les courbes de compressibilité ont habituellement un comportement logarithmique, les courbes de tendance linéaire, dans ce cas-ci, marient assez bien les données et permettent de comparer le comportement des courbes de manière plus directe.

Ainsi, les taux de variation présentés dans la Figure 3-46 montrent que les mélanges les plus compressibles sont moins affectés par la pression de compaction que les mélanges les moins compressibles. En effet, le mélange le moins compressible a un taux de compaction de 0.025g/(cm³·TSI) tandis que celui du mélange le plus compressible est de 0.016g/(cm³·TSI). Ce résultat implique que le gain de densité à cru obtenu en utilisant une force de compaction plus élevée diminue lorsque la compressibilité du mélange augmente.

Les résultats présentés dans cette section ont permis de confirmer que l'utilisation de la poudre TS4_{A7} recuite plutôt que l'utilisation de la poudre TS4_{A7} atomisée permet 1) d'augmenter la densité à cru de mélanges contenant la même quantité de TS4_{A7} ou 2) d'augmenter la quantité de poudre TS4_{A7} insérée dans le mélange. Cependant, les propriétés des mélanges (densité apparente et écoulement) diminuent lorsque la teneur en poudre TS4_{A7} augmente.

La diminution de la densité apparente et l'augmentation du temps d'écoulement lorsque que la fraction massique de la poudre TS4_{A7} recuite augmente sont probablement causées par la morphologie de cette poudre. En effet, après le recuit, les poudres sont broyées au broyeur à disques pour détruire le plus de ponts possible. Cependant, comme en témoigne la distribution granulométrique des poudres recuites et broyées (Figure 3-25, P. 75), ce ne sont pas tous les ponts qui sont brisés lors de ce broyage. Les satellites qui restent accrochés aux particules plus grosses peuvent augmenter la force de friction entre les particules de poudre détériorant ainsi les propriétés des mélanges.

3.5.3 Effet du pourcentage de carbone de la poudre TS4 sur la compressibilité de mélanges contenant de la poudre TS4 et de la poudre Atomet 1001

Des mélanges contenant de la poudre Atomet 1001 et de la poudre TS4 à bas carbone ont été produits pour vérifier l'effet du pourcentage de carbone sur la compressibilité. Les mélanges contiennent 40% m de poudre TS4, de la poudre Atomet 1001 et 0.5% m de Kenolube.

La densité apparente de ces mélanges n'a pas été mesurée étant donné que les quantités de mélanges produites n'étaient pas assez grandes pour pouvoir faire ce type de mesures conformément à la norme ASTM B212. L'écoulement des mélanges a, quant à lui, été mesuré. Les résultats sont présentés à la Figure 3-47. L'écoulement des mélanges contenant la poudre TS4 à bas carbone recuite est meilleur ou équivalent à celui du mélange contenant la poudre TS4_{A7} à l'état atomisé ou recuit.

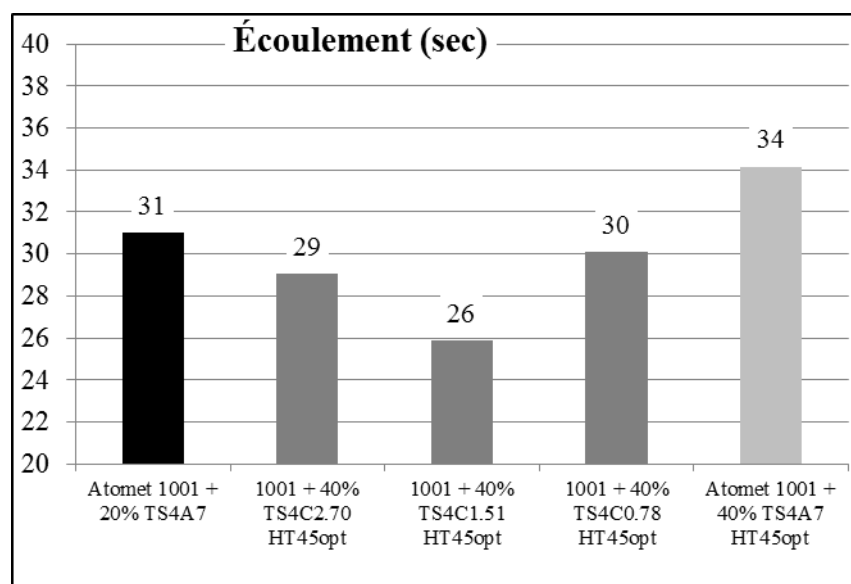


Figure 3-47: Écoulement de mélanges contenant de l'Atomet 1001 et 40% m de TS4_{CX} recuite. Le mélange contenant 20% m de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé et de l'Atomet 1001 est également inséré à titre de référence.

Les densités à cru qui ont été mesurées pour les mélanges de la Figure 3-47 sont présentées à la Figure 3-48. Les résultats montrent que la densité à cru augmente lorsque le pourcentage de carbone diminue. La densité à cru mesurée pour le mélange contenant la poudre TS4_{C0.78} ne suit cependant pas cette tendance. Ce comportement est toutefois attendu puisque les résultats présentés à la Figure 3-34 (P. 86) montraient que la densité apparente de la poudre TS4_{C0.78} (2.81g/cm³) est nettement inférieure à celle des poudres TS4_{C2.70} et TS4_{C1.51} (3.44 et 4.02g/cm³). De plus, la Figure 3-35 (P. 86) montrait que la poudre TS4_{C0.78} est très poreuse comparativement aux deux autres poudres. Ces porosités internes de la poudre TS4_{C0.78} font en sorte que sa densité apparente est plus faible. Si la densité apparente de la poudre TS4_{C0.78} avait été similaire à celle des deux autres poudres, la densité à cru du mélange contenant la poudre TS4_{C0.78} aurait été la plus élevée dans le graphique présenté à la Figure 3-48.

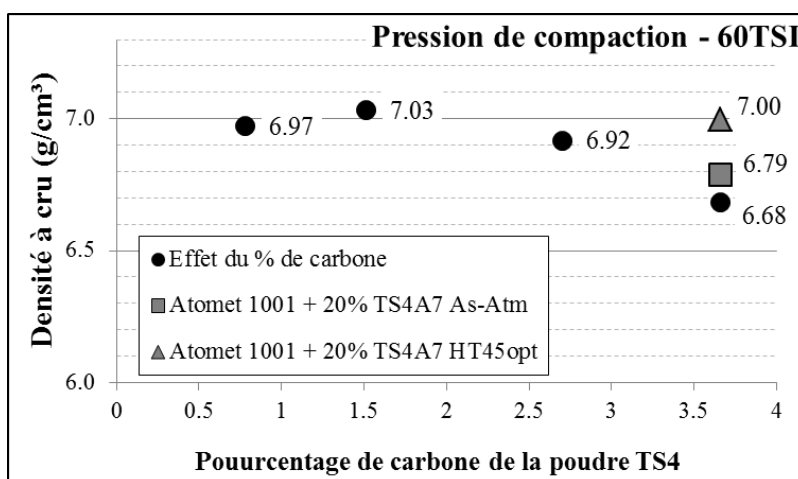


Figure 3-48: Effet du pourcentage de carbone des poudres TS4 sur la compressibilité de mélanges principalement constitués de 40%*m* de poudre TS4 et d'Atomet 1001

Un des résultats les plus intéressants présenté à la Figure 3-48 est la densité apparente du mélange contenant 40%*m* de poudre TS4_{C2.70}. Avec 2.70%*m* de carbone, cette poudre à l'état recuit contient tout de même 33%*v* de carbures et est donc prometteuse pour une bonne résistance à l'usure. De plus, le mélange contenant 40%*m* de poudre a une densité à cru relativement élevée qui est comparable à celle obtenue avec le mélange contenant 20%*m* de poudre TS4_{A7} recuite (6.92 VS 7.00 g/cm³). Ces deux facteurs (40%*m* de TS4_{C2.70} et densité élevée) combinés dans la même pièce pourraient donner d'excellentes propriétés mécaniques.

3.6 Écoulement et densité à cru des mélanges industriels LMO

Plusieurs mélanges inspirés du mélange LMO que Beaulieu a développé [1] dans sa thèse de doctorat ont été préparés avec les poudres TS4 recuites. Ces mélanges sont présentés dans le Tableau 3.21. Les quantités qui ne sont pas spécifiées sont les mêmes que celles qui ont été utilisées par Beaulieu. Les deux chiffres qui suivent LMO indiquent le pourcentage massique de la poudre TS4 dans le mélange. De la poudre TS4_{A7} à l'état atomisée a été utilisée lorsqu'aucun caractère ne suit les deux chiffres. D'ailleurs, ce mélange contenant la poudre à l'état atomisé et qui est présentement utilisé industriellement par notre partenaire industriel sert de référence pour comparer avec les nouveaux mélanges contenant la poudre recuite. Les caractères « HT » signifient que la poudre TS4_{A7} recuite a été utilisée. Les caractères « CX.XX » indiquent qu'une poudre TS4 bas carbone recuite a été utilisée dans le mélange. Ces caractères spécifient également le pourcentage de carbone de la poudre TS4 présente dans le mélange. Ainsi, le mélange LMO_{40C1.51} contient 40%_m de poudre TS4_{C1.51} recuite.

Tableau 3.21: Mélanges d'inspiration LMO préparé dans le cadre de ce projet. Les quantités non spécifiées sont exactement les mêmes que celles qui ont été utilisées par Beaulieu [1].

Mélange	Poudre TS4 dans le mélange	%m TS4	Acier allié	Cuivre	Graphite	MnS
LMO ₂₀	TS4 _{A7}	20	Bal.	Oui	Oui	Oui
LMO _{20HT}	TS4 _{A7} HT45 _{opt}	20	Bal.	Oui	Oui	Oui
LMO _{40HT}	TS4 _{A7} HT45 _{opt}	40	Bal.	Oui	Oui	Oui
LMO _{75HT}	TS4 _{A7} HT45 _{opt}	75	Bal.	Oui	Oui	Oui
LMO _{40C2.70}	TS4 _{C2.70} HT45 _{opt}	40	Bal.	Oui	Oui	Oui
LMO _{40C1.51}	TS4 _{C1.51} HT45 _{opt}	40	Bal.	Oui	Oui	Oui
LMO _{40C0.78}	TS4 _{C0.78} HT45 _{opt}	40	Bal.	Oui	Oui	Oui

Il a été possible de mesurer l'écoulement des mélanges LMO contenant les poudres TS4_{A7} recuite et atomisée. Les résultats sont présentés à la Figure 3-49. En contrepartie, l'écoulement et la densité apparente des mélanges LMO contenant les poudres TS4 à bas carbone n'ont pas été mesurés puisque de trop faibles quantités de ceux-ci ont été produites pour pouvoir faire les mesures conformément à la norme ASTM B212. De plus, la quantité mélanges LMO contenant la poudre TS4_{A7} était également insuffisante pour en mesurer la densité apparente.

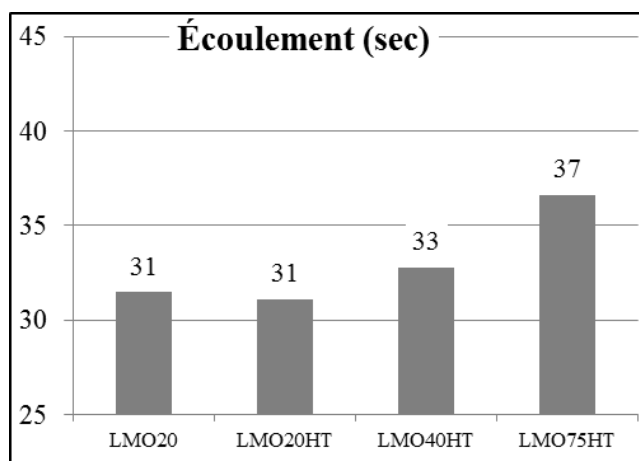


Figure 3-49: Écoulement des mélanges LMO contenant de la poudre TS4_{A7}

L'écoulement des mélanges contenant 20 et 40%_m de TS4_{A7} recuite (31 et 33sec respectivement) est similaire à celui du mélange contenant la poudre TS4_{A7} à l'état atomisé (31 sec). Cependant, lorsque la teneur en poudre TS4_{A7} recuite augmente à 75%_m, le temps d'écoulement du mélange augmente à 37 secondes. Un comportement similaire a été observé dans le cas des mélanges contenant de la poudre TS4_{A7} recuite et de la poudre Atomet 1001.

La densité à cru de tous les mélanges LMO a été mesurée pour une compaction de 60TSI. Les résultats sont présentés à la Figure 3-50. Quatre mélanges ont une densité à cru plus élevée que celle du mélange référence. Ces mélanges sont: le LMO_{20HT}, le LMO_{40C2.70}, le LMO_{40C1.51} et le LMO_{40C0.78}. De plus, la densité à cru du mélange LMO_{40HT} est très similaire à celle du mélange référence.

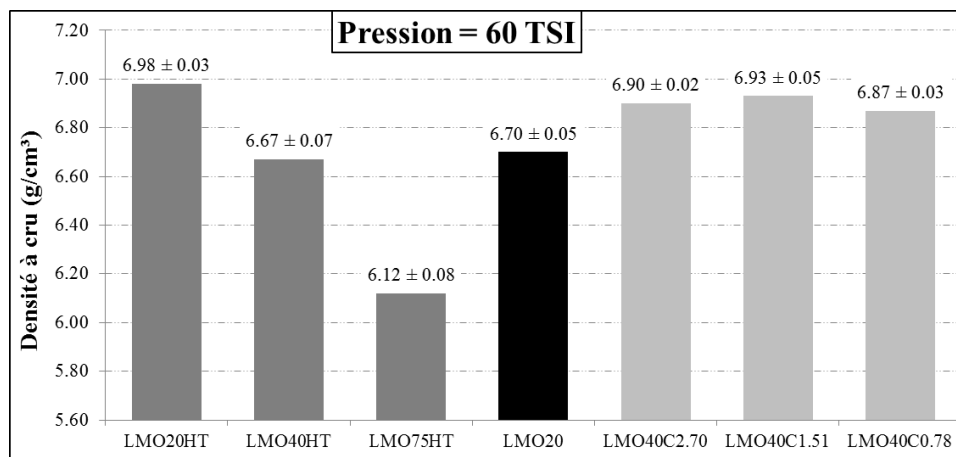


Figure 3-50: Densité à cru des mélanges LMO pressés à 60 TSI

La résistance à cru des mélanges contenant la poudre TS4_{A7} a été mesurée chez notre partenaire industriel avec un appareil calibré. Les résultats sont présentés à la Figure 3-51. La résistance à cru de tous les mélanges contenant la poudre recuite est significativement plus élevée que la résistance à cru du mélange contenant la poudre atomisée. Cette amélioration de la résistance à cru est probablement attribuable à la morphologie des poudres TS4_{A7} recuites et broyées au broyeur à disques. En effet, la poudre recuite est broyée au broyeur à disques pour détruire les cous formés entre les particules lors du recuit. Cependant, ce ne sont pas tous les cous qui sont brisés. Les particules satellites qui restent accrochées aux particules plus grossières peuvent servir de points d'ancrages améliorant ainsi la résistance à cru. L'amélioration de la résistance à cru à l'aide de ce mécanisme est cependant annulée par la diminution de la densité à cru dans le cas du mélange LMO_{75HT}.

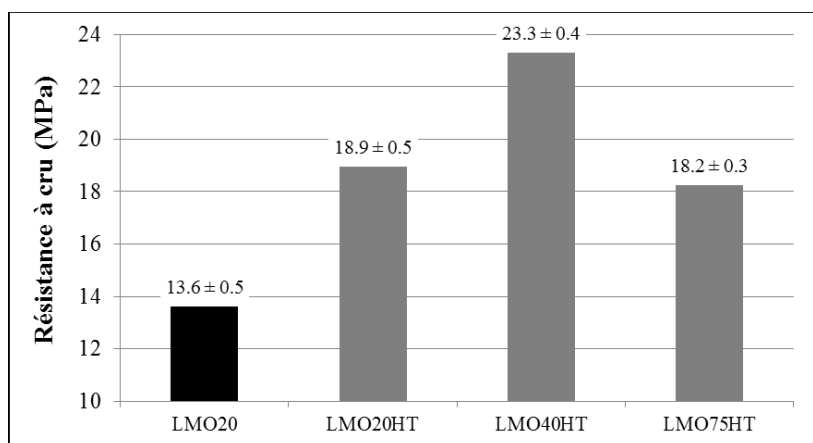


Figure 3-51: Résistance à cru des mélanges LMO contenant de la poudre TS4_{A7} pressés à 60TSI

3.7 Densité, macrodureté apparente et microstructure des mélanges industriels LMO frittés

Les mélanges LMO ont été frittés à 1120°C pendant 20min dans une atmosphère composée d'environ 8% H_2 /92% N_2 chez notre partenaire industriel. Par la suite, un revenu pendant 1h à 300°C à l'air ambiant a été effectué sur les échantillons dans un four de laboratoire.

La densité des échantillons LMO frittés et revenus ainsi que leur densité à cru sont présentées à la Figure 3-52. Les résultats montrent que la densité de l'échantillon référence augmente de 0.13g/cm³ suite au frittage. Beaulieu avait obtenu des résultats légèrement différents. Il avait obtenu une densité à cru supérieure à celle présentée dans ce texte (6.86 comparativement à 6.70 g/cm³) et avait obtenu une densification moins prononcée (amélioration de 0.04 comparativement à une amélioration de 0.13g/cm³).

Beaulieu mentionne que la presse utilisée pour compacter ses échantillons ne lui permettait pas de contrôler la force de compaction. Il compactait donc ses échantillons de façon à obtenir une densité de 6.86g/cm³. Or, la presse utilisée dans le cadre de ce travail permet de contrôler la force de compaction. Cette force de compaction a été contrôlée de façon à ce que la pression de compaction soit de 60TSI. En comparant la densité à cru obtenue par Beaulieu (6.86g/cm³) avec celle présentée dans ce travail (6.70g/cm³), il est possible de conclure que la pression de compaction utilisée par Beaulieu était supérieure à celle utilisée pour ce travail.

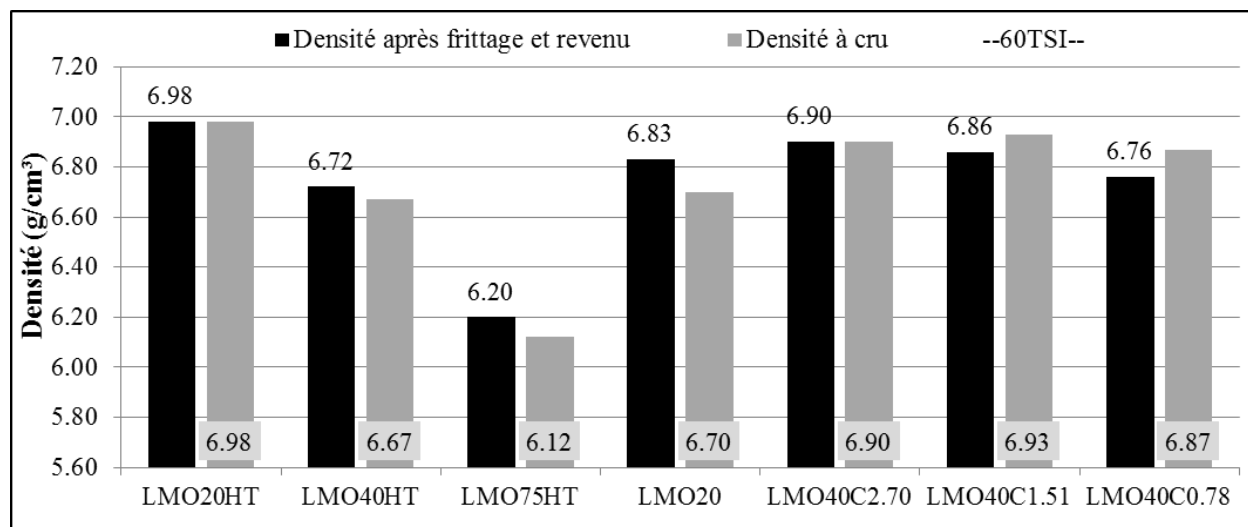


Figure 3-52: Densité après frittage et revenu, et densité à cru des mélanges LMO

3.7.1 Densité des mélanges LMO contenant la poudre TS4_{A7} recuite

Le mélange LMO_{20HT} fritté et revenu est plus dense que le mélange de référence (6.98 comparativement à 6.83g/cm³). Cependant, les deux autres mélanges contenant la poudre recuite sont moins denses que la référence (LMO_{40HT} = 6.72g/cm³ et LMO_{75HT} = 6.20g/cm³).

Pour les mélanges contenant la poudre TS4_{A7} recuite, la Figure 3-52 montre que l'effet du frittage augmente lorsque le pourcentage massique de poudre TS4 constituant le mélange augmente. Ainsi, la densité du mélange contenant 20%m de poudre TS4_{A7} recuite ne change pas suite au frittage et au revenu. La densité du mélange contenant 40%m de poudre TS4_{A7} recuite, quant à elle, augmente de 0.05g/cm³. Finalement, la densité du mélange contenant 75%m de poudre TS4_{A7} recuite augmente de 0.08g/cm³.

Il semble donc y avoir une relation entre la densité à cru et la densification lors du frittage. Un des triangles sur la Figure 3-53 représente le mélange LMO₂₀ produit par Beaulieu tandis que l'autre triangle est le même mélange, mais produit pour ce travail. La courbe reliant ces deux triangles montre que la densification lors du frittage est plus marquée lorsque la densité à cru plus faible. Quant à eux, les carrés sur la Figure 3-53 représentent les mélanges LMO_{20HT}, LMO_{40HT} et LMO_{75HT}. La courbe associée à ces données montre également que l'effet du frittage est d'autant plus marqué que la densité à cru est faible.

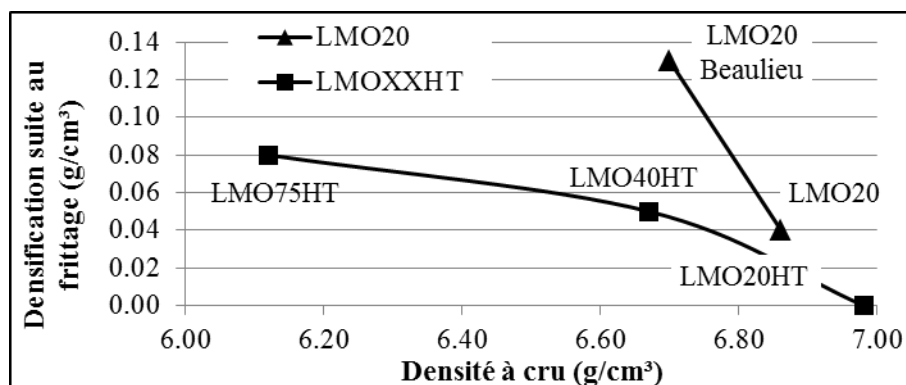


Figure 3-53: Densification suite frittage d'échantillons LMO sélectionnés en fonction de la densité à cru

3.7.2 Densité des mélanges LMO contenant la poudre TS4 à bas carbone

Tel qu'illustré à la Figure 3-52, la densité des mélanges $\text{LMO}_{40\text{C}2.70}$ (6.90g/cm^3) et $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ (6.86g/cm^3) est plus élevée que celle de la référence (LMO_{20} , 6.83g/cm^3). Cependant, la densité du mélange $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ est plus faible que celle de la référence (6.76g/cm^3).

De plus, la densité des échantillons $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ et $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ diminue suite au frittage. Les microstructures observées au microscope optique et présentées à la Figure 3-54 montrent que le frittage entre les particules $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ dans le mélange $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ et entre les particules $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$ dans le mélange $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ n'a pas été efficace. Effectivement, les particules TS4 sont encore très bien délimitées et ne semblent pas avoir créé de lien métallurgiques entre elles. La microstructure observée au MEB et présentée à la Figure 3-54 montre une particule $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ entourée de petits oxydes. Ces oxydes ont probablement limité les phénomènes de diffusion lors du frittage ce qui a empêché d'obtenir une densification adéquate. Ce raisonnement explique en partie pourquoi la densité après frittage est plus faible que la densité à cru.

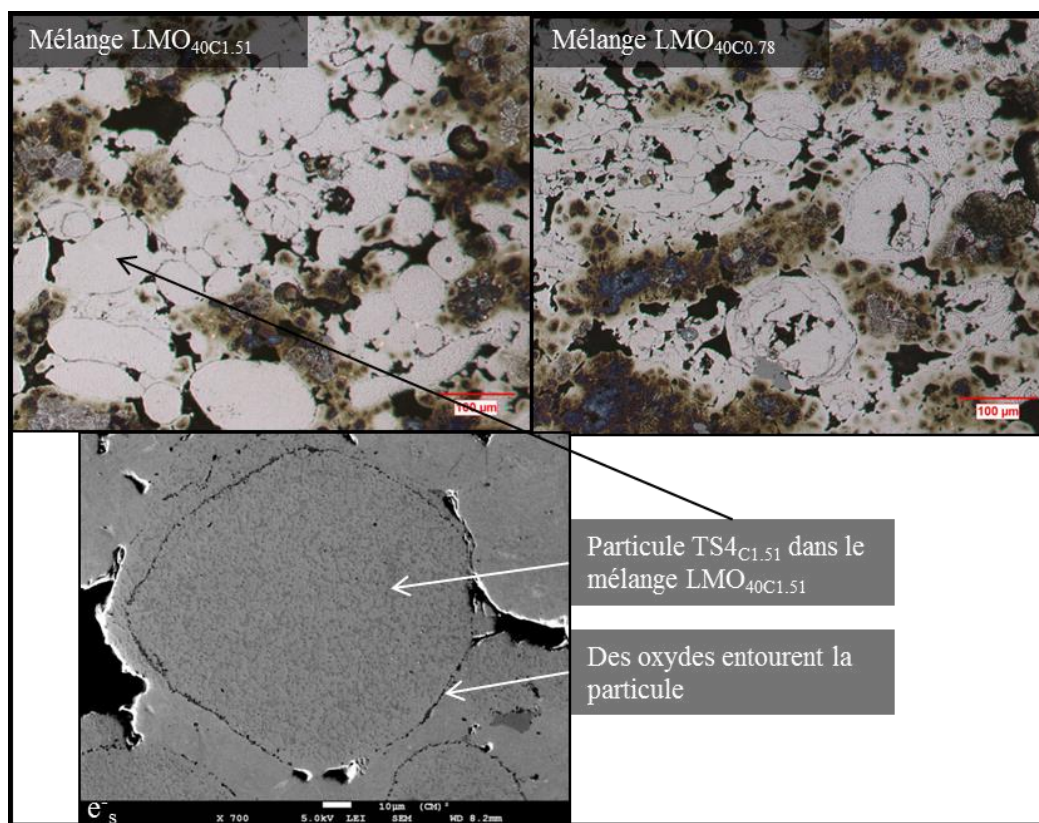


Figure 3-54: Microstructure des mélanges $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ et $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ et oxydes entourant une particule $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ dans le mélange $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ après frittage et revenu

3.7.3 Macroducté apparente des échantillons frittés et revenus LMO et microducté des particule TS4 dans ces mélanges

La macroducté apparente de chaque échantillon fritté et revenu a été mesurée en HRA. La microducté des particules TS4 à l'intérieur des échantillons a également été mesurée. La Figure 3-55 présente les résultats obtenus.

Tel qu'illustré à cette figure, recuire la poudre TS4_{A7} n'a pas réussi à augmenter significativement la macroducté apparente des mélanges LMO_{XXHT}. La macroducté apparente obtenue pour le mélange référence (LMO₂₀) est de 65.3HRA. Une valeur très similaire a été obtenue pour le mélange LMO_{20HT} (65.6HRA). Ceci s'explique par le fait que la microducté des particules TS4_{A7} recuites, frittées et revenues (923HV_{0.025}) est significativement plus faible que celle des particules TS4_{A7} atomisées, frittées et recuites (1014HV_{0.025}). Ainsi, bien que la densité du mélange LMO_{20HT} soit supérieure à celle du mélange référence (LMO₂₀) (6.98 comparativement à 6.83g/cm³), la macroducté apparente de l'échantillon LMO_{20HT} n'est pas significativement supérieure à celle de l'échantillon référence puisque la microducté de la poudre TS4_{A7} recuite est plus faible que celle de la poudre TS4_{A7} qui n'a pas été recuite. La microstructure des deux échantillons est présentée à la Figure 3-56. Les deux microstructures sont similaires. Cependant, il est clair que l'échantillon LMO₂₀ contient une plus grande fraction volumique de porosités que l'échantillon LMO_{20HT}.

La macroducté apparente du mélange LMO_{40HT} est légèrement supérieure à celle du mélange référence avec une valeur de 66.5HRA. Ainsi, bien que le mélange LMO_{40HT} ait une densité inférieure à celle du mélange référence et que les particules TS4 à l'intérieur du mélange LMO_{40HT} soient moins dures que celles à l'intérieur du mélange de référence, la quantité plus élevée de particules dures dans le mélange LMO_{40HT} permet d'obtenir une macroducté apparente similaire ou légèrement supérieure à celle du mélange référence. La Figure 3-57 permet de comparer les microstructures du mélange de référence et du mélange LMO_{40HT}. La figure montre la qualité supérieure du frittage entre les particules TS4 comparativement à ce qui a été obtenu pour les mélanges LMO_{40C1.51} et LMO_{40C0.78} (Figure 3-54). Dans le mélange LMO_{40HT}, les particules TS4 sont vraiment interconnectées par des liens métallurgiques et forment un réseau de particules dures dans l'échantillon.

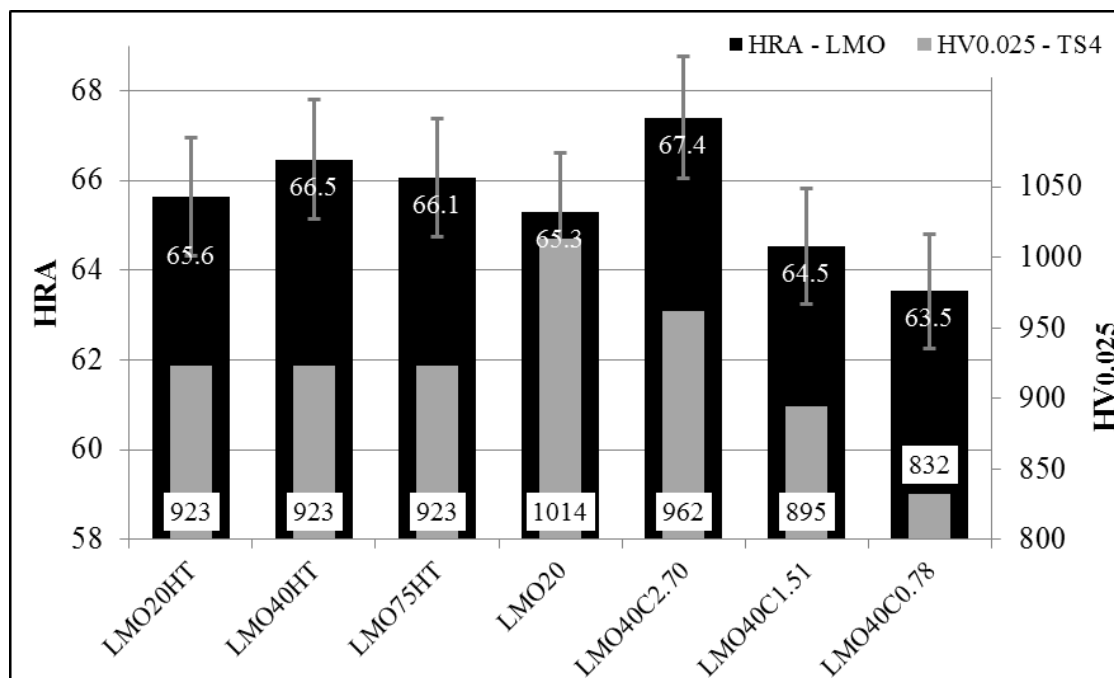


Figure 3-55: Macroducté apparente des mélanges LMO frittés et revenus et microducté des particules TS4 à l'intérieur de ces mélanges

Finalement, la macroducté apparente du mélange LMO_{75HT} est légèrement supérieure à celle du mélange de référence. Bien que le mélange LMO_{75HT} ait une densité nettement plus faible que celle du mélange de référence pour une même pression de compaction (6.20 comparativement à 6.83g/cm³), la fraction volumique élevée de poudre TS4_{A7} recuite qu'il contient fait en sorte que sa macroducté apparente est semblable à celle du mélange de référence. La Figure 3-58 permet de comparer la microstructure du mélange de référence et du mélange LMO_{75HT}. Cette figure permet de constater que les particules TS4 créent vraiment des liens métallurgiques entre elles donnant ainsi naissance à un réseau de particules dures dans l'échantillon.

Une phase blanche entoure les particules d'acier allié dans les échantillons LMO_{XXHT}. Beaulieu a observé une phase similaire dans ses échantillons frittés et revenus et l'a caractérisée au MET. Selon ses observations, la phase blanche correspond à de la ferrite qui apparaît suite à la diffusion du chrome. Ce chrome quitte les particules TS4 et diffuse vers les particules d'acier alliés. Le chrome étant un élément alphagène, sa présence en surface des particules d'aciers alliés cause la production d'un halo de ferrite autour de ces particules.

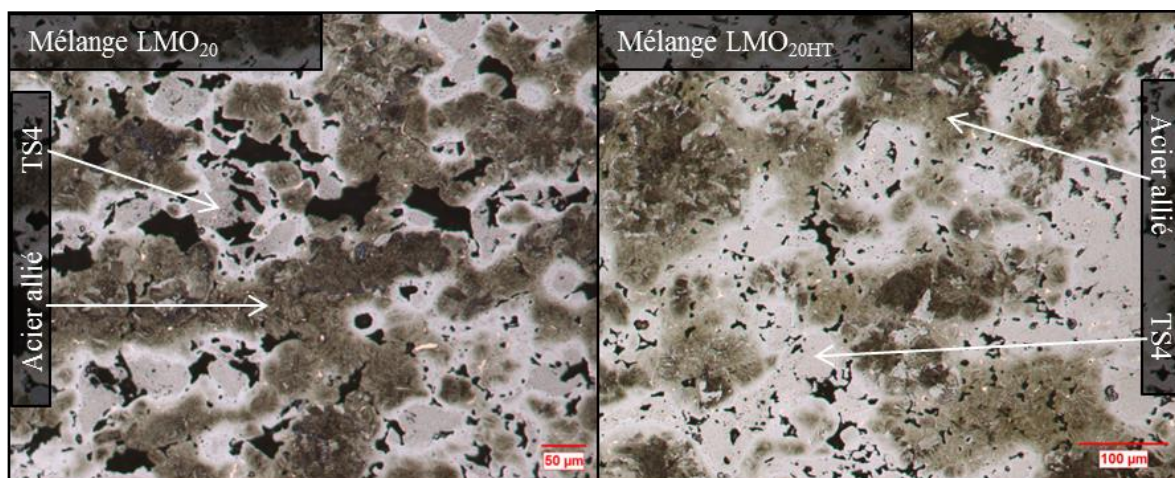


Figure 3-56: Microstructures des mélanges LMO₂₀ et LMO_{20HT} frittés et revenus

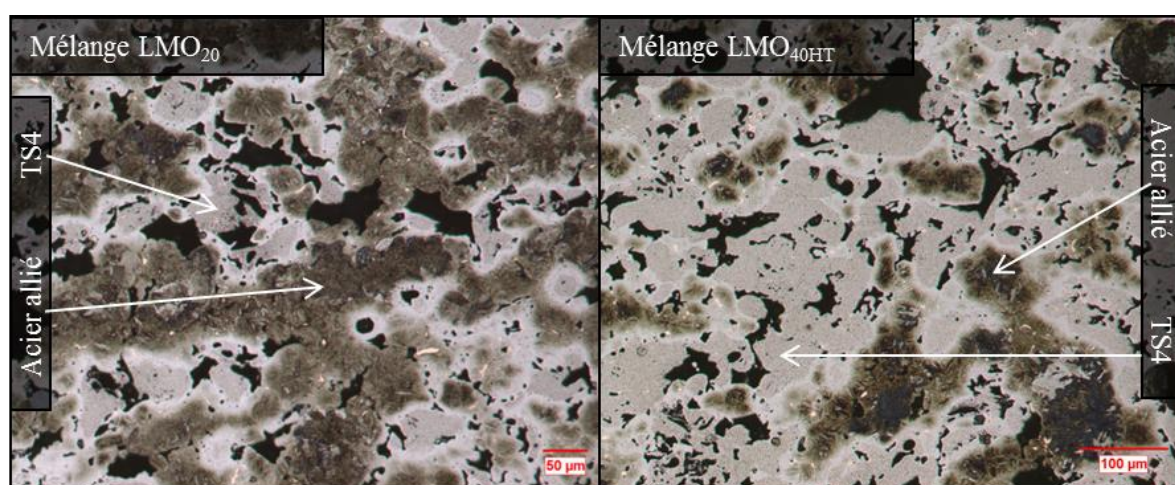


Figure 3-57: Microstructures des mélanges LMO₂₀ et LMO_{40HT} frittés et revenus

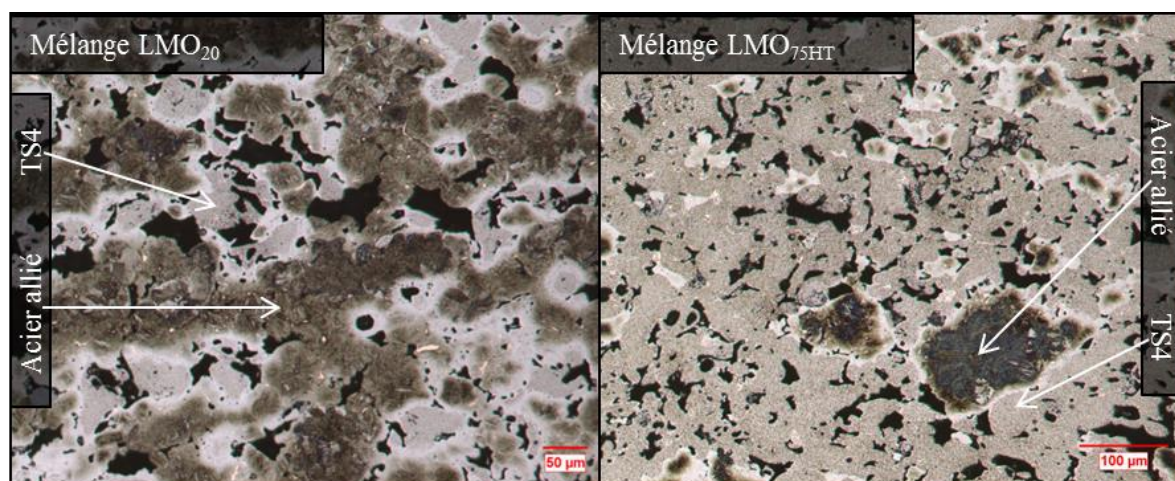


Figure 3-58: Microstructures des mélanges LMO₂₀ et LMO_{75HT} frittés et revenus

Le mélange le plus dur est le mélange $\text{LMO}_{40\text{C}2.70}$ avec une macrodureté apparente de 67.4HRA. La densité obtenue pour ce mélange est de 6.90g/cm^3 et la microdureté des particules $\text{TS4}_{\text{C}2.70}$ dans l'échantillon fritté est légèrement supérieure à celle des mélanges LMO_{XXHT} (962 comparativement à $923\text{HV}_{0.025}$). La microstructure du mélange $\text{LMO}_{40\text{C}2.70}$ est comparée à celle du mélange LMO_{20} à la Figure 3-59. La figure montre bien que les particules $\text{TS4}_{\text{C}2.70}$ créent des liens métallurgiques entre elles.

La Figure 3-54 (P. 105) montrait, que les particules contenant moins de carbone ($\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ et $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$) créent beaucoup moins de liens entre elles. La principale hypothèse est que les oxydes en surface de ces particules empêchent les éléments de diffuser d'une particule à une autre pour créer des liens métallurgiques. Or, ce problème n'étant pas observé pour les poudres $\text{TS4}_{\text{A}7}$ (3.66% mC) et $\text{TS4}_{\text{C}2.70}$, il semble que la limite de l'effet de protection du carbone contre l'oxydation des poudres est située à un %m de carbone entre 2.70 et 1.51% mC.

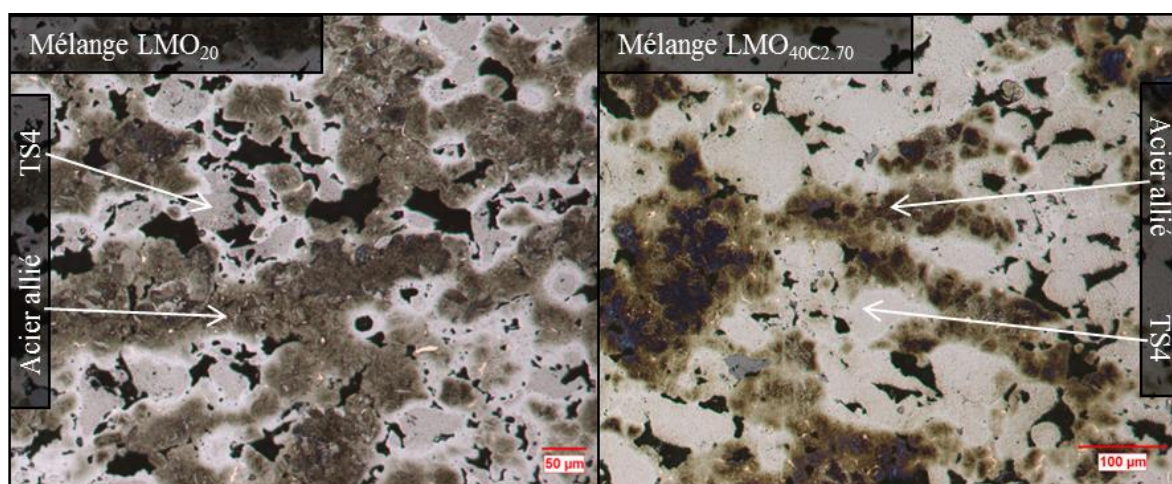


Figure 3-59: Microstructures des mélanges LMO_{20} et $\text{LMO}_{40\text{C}2.70}$

La macrodureté apparente des mélanges $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ et $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ est inférieure à celle du mélange de référence. Ce résultat est principalement dû au fait que la microdureté des particules $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ et $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$ est inférieure à celle de la particule $\text{TS4}_{\text{A}7}$. De plus, les oxydes en surface des particules TS4 empêchent une densification adéquate des échantillons $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ et $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ ce qui prévient d'autant plus l'obtention d'une macrodureté apparente élevée.

Puisqu'une valeur de macrodureté apparente prend en compte à la fois la dureté de la microstructure et les porosités de l'échantillon, chaque macrodureté apparente des échantillons frittés et revenus a été normalisée par leur densité respective. Cette normalisation permet d'accentuer l'effet de la microstructure par rapport à la macrodureté apparente. Le résultat des calculs est présenté à la Figure 3-60. Le fait que la valeur de ce ratio augmente lorsque la quantité de poudre TS4_{A7} des mélanges LMO_{xxHT} augmente confirme que la diminution de la densité pour ces mélanges est compensée par la fraction volumique croissante de la poudre TS4_{A7}.

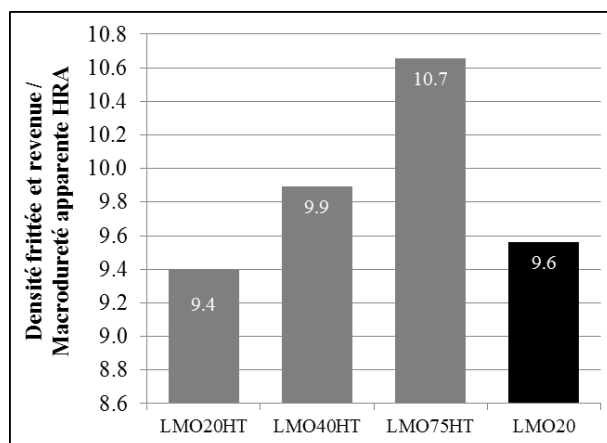


Figure 3-60: Dureté apparente normalisée par la densité d'échantillons LMO_{xxHT} frittés et revenus

3.7.4 Microstructure des particules TS4 dans les mélanges LMO frittés et revenus

La microstructure de certaines particules TS4 avant et après frittage est présentée à la Figure 3-61.

Les microstructures des particules dures dans les échantillons LMO₂₀ et LMO_{20HT} se ressemblent, car elles contiennent les mêmes constituants microstructuraux. Cependant, la microstructure de la particule TS4_{A7} dans l'échantillon LMO_{20HT} est plus grossière que celle de la particule TS4_{A7} dans l'échantillon LMO₂₀. Les carbures M₇C₃ retrouvés dans la microstructure de la particule TS4_{A7} de l'échantillon LMO_{20HT}, par exemple, sont plus grossiers.

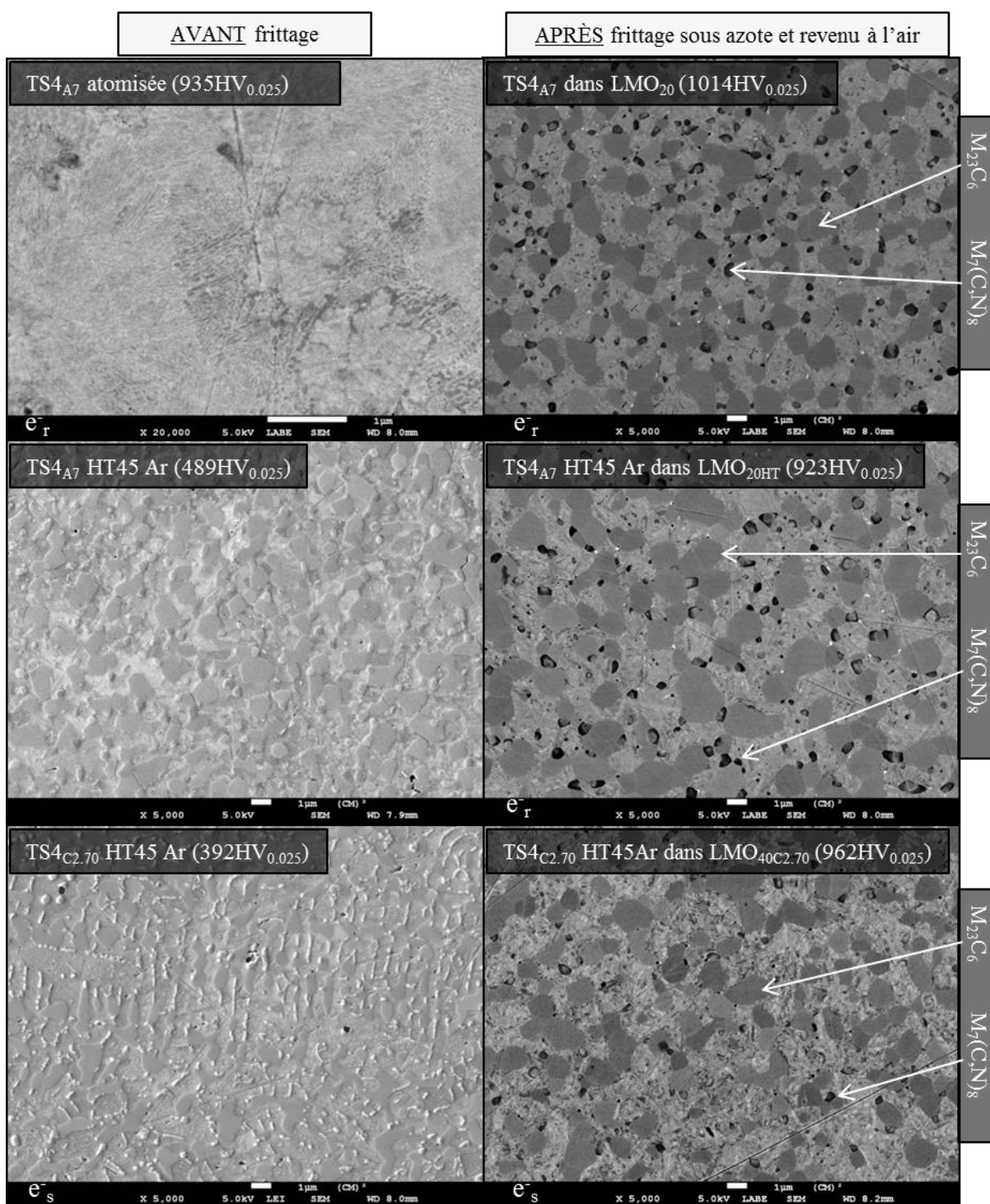


Figure 3-61: Microstructure des particules TS4 dans les échantillons LMO sélectionnés

La microstructure de la particule TS4_{A7} dans l'échantillon LMO_{20HT} est plus grossière que celle de la poudre TS4_{A7} de l'échantillon LMO₂₀ parce qu'elle contient déjà des carbures bien développés avant même que le frittage commence. En effet, les particules TS4_{A7} de l'échantillon LMO_{20HT} sont recuits avant d'être insérées dans le mélange. Ce recuit à 1080°C permet de faire croître, au moins partiellement, les carbures de la microstructure. Par la suite, lorsque le frittage débute, les carbures coalescent et aucune dissolution partielle de ceux-ci n'est apparente sur les images présentées dans ce document.

De plus, la composition chimique des carbures M₈(C,N)₇ est moins homogène pour les particules TS4_{A7} de l'échantillon LMO_{20HT} que pour celle de l'échantillon LMO₂₀ (voir Figure 3-62, P.112). Les flèches sur la Figure 3-62 pointent les carbonitrures noirs. Une de ses flèches pointe un carbonitrure dont le contour est noir foncé et le centre est gris. Cette observation suggère que l'azote, premièrement dissout par l'austénite, longe le joint de grain situé entre le M₈C₇ et le M₇C₃ avant de remplacer le carbone dans le M₈C₇.

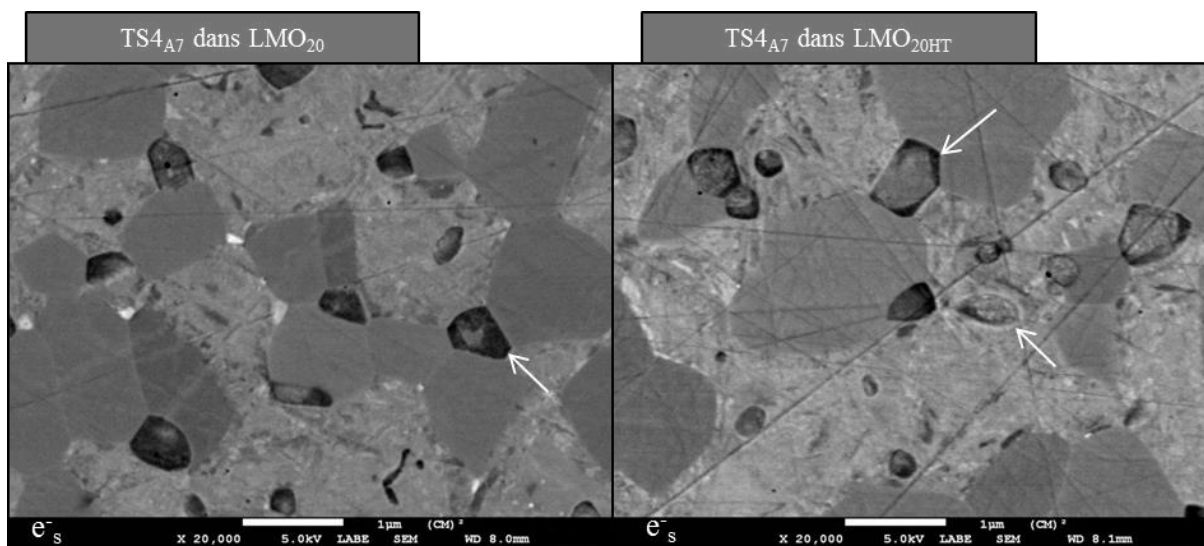


Figure 3-62: Carbonitrures alliés dans les particules TS4 des échantillons LMO₂₀ et LMO_{20HT}

Finalement, la taille des constituants microstructuraux de la particule TS4_{C2.70} dans l'échantillon fritté LMO_{40C2.70} est similaire à celle des constituants microstructuraux de la particule TS4_{A7} dans l'échantillon référence. Cependant, la particule TS4_{C2.70} dans l'échantillon fritté LMO_{40C2.70} contient beaucoup moins de carbonitrides riches en vanadium. Ces deux observations permettent d'expliquer pourquoi la particule TS4_{C2.70} recuite-frittée-revenue (962HV_{0.025}) a une microdureté plus élevée que celle de la poudre TS4_{A7} recuite-frittée-revenue (923HV_{0.025}), mais plus faible que celle de la poudre TS4_{A7} frittée-revenue seulement (1014HV_{0.025}).

La microstructure de la particule TS4_{C2.70} dans l'échantillon LMO_{40C2.70} doit probablement sa finesse aux petits carbures allongés présents dans la microstructure de la poudre recuite. Ces petits carbures riches en vanadium (P. 82), qui disparaissent en grande partie dans l'échantillon fritté revenu, ont dû ralentir la croissance des carbures M₇C₃ pendant qu'ils se dissolvaient dans la matrice de la particule dure lors du frittage. La Figure 3-63 présente la matrice complexe de la particule TS4_{C2.70} dans l'échantillon LMO_{40C2.70} fritté et revenu.

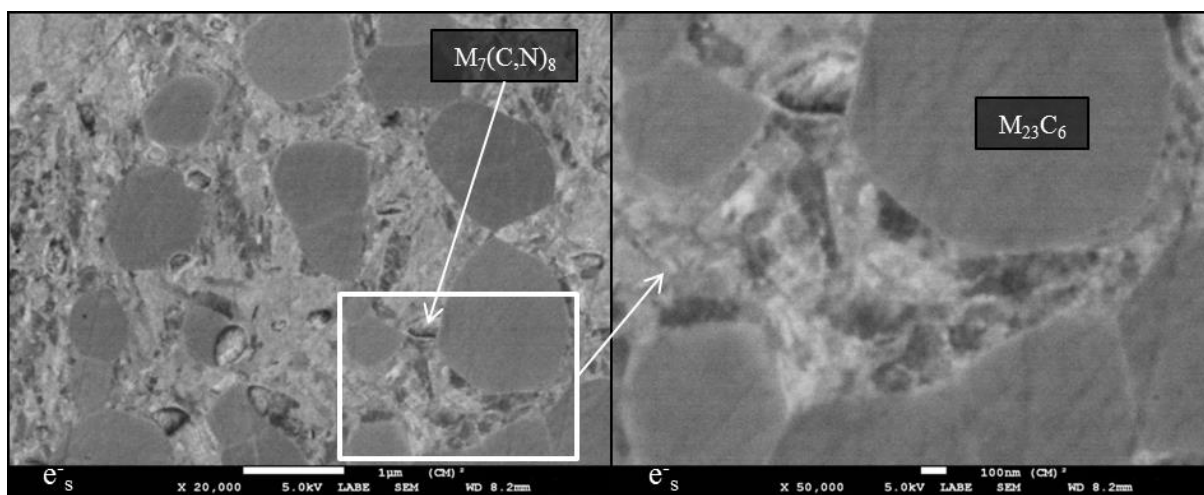


Figure 3-63: Microstructure de la poudre TS4_{C2.70} à fort grossissement dans l'échantillon LMO_{40C2.70} fritté et revenu

3.8 Résumé de la section 3

Plusieurs techniques ont été évaluées pour tenter d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4_{A7}. Il est désiré d'améliorer la compressibilité de la poudre TS4_{A7} pour 1) en augmenter la fraction massique dans le mélange LMO ou 2) augmenter la densité des pièces frittées pour une pression de compaction donnée.

- Broyage à faible énergie avec un broyeur à boulets
 - L'écoulement de 50g de poudre passe de 33.7sec pour la poudre TS4_{A7} atomisée à 23.9sec pour la poudre TS4_{A7} broyée au broyeur à boulets pendant 3h.
 - La densité apparente passe de 2.51g/cm³ pour la poudre TS4_{A7} atomisée à 2.98g/cm³ pour la poudre TS4_{A7} broyée au broyeur à boulets pendant 3h.
 - Un broyage de 3h affecte légèrement la taille des particules TS4_{A7}. Le d₅₀ de la poudre TS4_{A7} passe de 84 à 73μm suite à un broyage de 3h. Un broyage d'une durée de 6h donne un d₅₀ de 56μm.
 - Dans un mélange 80%m Atomet 1001 + 20%mTS4_{A7}, la densité à cru du mélange contenant la poudre TS4_{A7} atomisée est de 6.79±0.01g/cm³ tandis que celle du mélange contenant la poudre broyée pendant 3h est de 6.82±0.03g/cm³.
 - Un broyage à faible énergie avec un broyeur à boulets de la poudre TS4_{A7} n'a pas d'effet significatif sur la compressibilité comparativement aux mélanges contenant la poudre à l'état atomisée.
- Traitement thermique de type recuit (HT45_{opt})
 - La planification et l'analyse d'expériences a été utilisée pour déterminer le groupe de paramètres de recuit qui optimise la microdureté de la poudre et la friabilité du gâteau après recuit.
 - Les paramètres du traitement thermique optimisé HT45_{opt} sont les suivants: T₁=1080°C, t₁=1h, Δ=300°C/h, T₂=720°C, t₂=2h, atmosphère=argon et la microdureté de la poudre TS4_{A7} résultant de ce recuit est de 438HV_{0.025} avec un écart type de 22. La microdureté de la poudre atomisée est de 935±51HV_{0.025}. La durée du recuit est d'environ 4.25h.

- Le gâteau de recuit est broyé au broyeur à disques. L'entièreté des cous créés lors du recuit n'est pas entièrement détruite lors du broyage à disques. En effet, de petites particules sont encore « accrochées » à des particules un peu plus grossières suite au broyage du gâteau.
- Après broyage à disques, la microdureté de la poudre est de $489\text{HV}_{0.025}$ avec un écart type de 18. Le d_{50} de la poudre atomisée est de $84\mu\text{m}$ tandis que le d_{50} de la poudre recuite et broyée au broyeur à disques est de $92\mu\text{m}$.
- Le recuit et le broyage du recuit affectent les propriétés de la poudre TS4_{A7} . La densité apparente diminue (passe de 2.51 à 2.29g/cm^3). Le temps d'écoulement augmente (passe 33.7 de à 35.0sec).
- L'effet du recuit sur la compressibilité: mélanges Atomet 1001 et TS4_{A7}
 - Le temps d'écoulement des mélanges contenant de la poudre Atomet 1001 et de la poudre TS4_{A7} recuite augmente lorsque le %m de poudre TS4_{A7} recuite augmente. L'écoulement du mélange contenant 20%m de poudre TS4_{A7} recuite est de 32sec tandis que celui du mélange en contenant 90%m est de 41sec.
 - La densité apparente des mélanges contenant de la poudre Atomet 1001 et de la poudre TS4_{A7} recuite diminue lorsque le %m de poudre TS4_{A7} recuite augmente. La densité apparente du mélange contenant 20%m de poudre TS4_{A7} recuite est de 2.77g/cm^3 tandis que celle du mélange en contenant 90%m est de 2.38g/cm^3 .
 - L'écoulement et la densité apparente des mélanges contenant de la poudre Atomet 1001 et de la poudre TS4_{A7} recuite suivent plutôt la loi des mélanges.
 - La densité à cru diminue linéairement lorsque la fraction massique de la poudre TS4_{A7} recuite augmente. La courbe de tendance calculée avec les résultats obtenus a permis de conclure qu'il est possible d'insérer jusqu'à 33%m de poudre TS4_{A7} recuite pour obtenir une densité à cru similaire à celle obtenue avec un mélange contenant 20%m de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé. Il s'agit d'une augmentation de la teneur en poudre TS4_{A7} de 65% ($20 + 20 * 65\% = 33$).

- Les courbes de compressibilités obtenus pour les mélanges contenant de la poudre Atomet 1001 et de la poudre TS4_{A7} recuite ont permis de conclure que les mélanges les plus compressibles sont moins affectés par la pression de compaction que les mélanges les moins compressibles.
- L'effet du recuit pour les mélanges LMO
 - L'écoulement du mélange LMO n'est pas affecté par la présence de poudre recuite. Les mélanges contenant 20%_m de poudre atomisée ou recuite ont la même durée d'écoulement (31sec.). Cependant, l'écoulement augmente lorsque la fraction massique de poudre recuite augmente. Le temps d'écoulement passe de 31sec à 33sec et à 37sec pour les mélanges contenant 20%_m, 40%_m et 75%_m de poudre recuite respectivement.
 - La résistance à cru augmente avec la présence de poudre recuite dans le mélange. Elle passe de 13.6 MPa pour le mélange contenant la poudre atomisée à 18.9, 23.3 et 18.2 MPa pour les mélanges contenant 20%_m, 40%_m et 75%_m de poudre TS4_{A7} recuite respectivement.
 - L'utilisation de la poudre recuite plutôt que de la poudre atomisée dans le mélange contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} permet d'obtenir une densité à cru de 6.98 au lieu de 6.70. La densité à cru du mélange contenant 40%_m de poudre TS4_{A7} recuite est de 6.67g/cm³ tandis que celle du mélange en contenant 75%_m est de 6.12g/cm³.
 - La densité des échantillons frittés et revenus suit la même tendance que celle de la densité à cru. La densité des mélanges contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} passe de 6.83 à 6.98g/cm³ en utilisant la poudre recuite. La densité du mélange contenant 40%_m de poudre TS4_{A7} recuite est de 6.72g/cm³ tandis que celle du mélange en contenant 75%_m est de 6.20g/cm³.

- La macrodureté apparente de tous les échantillons contenant la poudre TS4_{A7} est similaire. Soit de 65.3HRA pour l'échantillon contenant 20%_m de poudre TS4_{A7} atomisée et 65.6, 66.5 et 66.1HRA pour les échantillons contenant 20%_m, 40%_m et 75%_m de poudre recuite respectivement. Étant donné la densité des échantillons frittés et revenus présentée ci-haut, la similarité des macroduretés apparentes des échantillons permet de conclure que la fraction massique de poudre TS4 dans les mélanges permet de compenser la diminution de la dureté apparente causée par la diminution de la densité.
- Lorsque la macrodureté apparente est normalisée par la densité de l'échantillon (Ratio = macrodureté / densité), l'échantillon qui a le plus grand ratio est celui composé du mélange LMO_{75HT} (ratio de 10.7). Le mélange LMO_{40C2.70} vient en troisième position avec un ratio de 9.8 tout juste derrière l'échantillon LMO_{40HT} dont le ratio est 9.9. Le ratio de l'échantillon référence LMO₂₀ est de 9.6. Ces ratios confirment que la fraction massique de poudre TS4 dans les mélanges permet de compenser la diminution de la dureté apparente causée par la diminution de la densité.
- La microdureté des particules TS4_{A7} dans les échantillons frittés est affectée par le recuit. La poudre TS4_{A7} qui n'a pas été recuite a une microdureté de 1014HV_{0.025} tandis que la poudre TS4_{A7} qui a été recuite a une microdureté de 923HV_{0.025} dans les pièces frittées.
- Effet du pourcentage de carbone de la poudre TS4 sur les mélanges LMO (40%_m TS4)
 - Les résultats ont montré que la densité à cru augmente lorsque le pourcentage de carbone diminue, sauf pour le mélange contenant la poudre TS4_{C0.78}. Cette poudre contient beaucoup plus de porosités internes que les autres poudres ce qui rend sa densité apparente plus (2.81g/cm³ pour la poudre TS4_{C0.78} comparativement à 3.44 et 4.02g/cm³ pour les poudres TS4_{C2.70} et TS4_{C1.51} respectivement). Les densités à cru mesurées sont les suivantes : TS4_{A740%_m} – 6.67g/cm³ TS4_{C2.70} – 6.90g/cm³ TS4_{C1.51} – 6.93g/cm³ TS4_{C0.78} – 6.87g/cm³.

- La densité du mélange $\text{LMO}_{40\text{C}2.70}$ fritté et revenu reste la même suite au frittage. La densité des mélanges $\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ (de 6.93 à 6.86 g/cm³) et $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ (de 6.87 à 6.76g/cm³) frittés et revenus diminue par rapport à la densité à cru suite au frittage. La couche d'oxyde autour des poudres $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ et $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$ empêche un frittage adéquat entre les particules TS4.
- L'échantillon fritté $\text{LMO}_{40\text{C}2.70}$ est le plus dur de tous (67.4RHA) tandis que la macrodureté apparente des deux autres échantillons diminue ($\text{LMO}_{40\text{C}1.51}$ = 64.5HRA , $\text{LMO}_{40\text{C}0.78}$ = 63.5HRA).
- La microdureté de la particule dure $\text{TS4}_{\text{C}2.70}$ dans l'échantillon fritté est de 962HV_{0.025}, celle de la particule $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ est de 895 HV_{0.025} et celle de la particule $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$ est de 832HV_{0.025}.
- Microstructures des particules TS4
 - Voir Tableau 3.22 pour microstructures $\text{TS4}_{\text{A}7}$ après recuit HT45 sous Ar et N₂.
 - La fraction volumique de carbures dans les poudres TS4 recuites diminue lorsque la teneur en carbone des poudres TS4 diminue. Cette fraction volumique passe de 39% à 31% à 15% à 9% pour les poudres $\text{TS4}_{\text{A}7(3.66\%\text{mC})}$, $\text{TS4}_{\text{C}2.70}$, $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ et $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$ respectivement.
 - La fraction volumique des carbures est déterminée lors du premier plateau du recuit. Le refroidissement qui suit ce maintien à haute température est trop rapide pour permettre aux carbures de croître lors du refroidissement. La microstructure trempée suite au premier plateau du recuit HT45_{opt} contient 10%v de carbures M_8C_7 , 30%v de M_7C_3 et 60%v d'austénite. Ces quantités sont pratiquement les mêmes que celles obtenues après recuit (voir les deux points ci-dessous).
 - La fraction volumique des carbures riches en vanadium reste plutôt constante (environ 7%v) lorsque la teneur en carbone des poudres TS4 diminue.
 - La fraction volumique des carbures riches en chrome diminue lorsque la teneur en carbone des poudres TS4 diminue. Cette fraction volumique passe de 32% à 23% à 9% à 2% pour les poudres $\text{TS4}_{\text{A}7(3.66\%\text{mC})}$, $\text{TS4}_{\text{C}2.70}$, $\text{TS4}_{\text{C}1.51}$ et $\text{TS4}_{\text{C}0.78}$.

- D'après les ratios d'intensités calculés à partir de spectres EDS, la quantité de chrome après recuit dans la matrice des poudres TS4 augmente lorsque la teneur en carbone diminue. Après recuit, le chrome a un ratio d'intensité de 6% dans la poudre TS4_{A7(3.66%_{mC})}, de 10% dans la poudre TS4_{C2.70}, de 12% dans la poudre TS4_{C1.51} et de 17% dans la poudre TS4_{C0.78}.
- Les trempes exécutées lors du recuit HT45_{opt} ont permis de déterminer que la ferrite se forme entre 840°C et 720°C.
- La dureté des poudres TS4 diminue lorsque la teneur en carbone diminue (Figure 3-38, P. 89).

Tableau 3.22: Tableau récapitulatif des caractéristiques microstructurales des poudres TS4_{A7} recuites sous argon et sous azote

Poudre	Phase	Taille	Ratio d'intensité		Fraction Volumique
TS4 _{A7} HT45 Argon Dureté avant recuit 935 ± 51 HV _{0.025} Après broyage du gâteau 489 ± 18 HV _{0.025}	M ₇ C ₃	0.8 à 3 µm	W Mα -3%, V Kα -15%,	Mo Lα -3%, Cr Kα -36%	32 ± 5%
	M ₈ C ₇	0.1 à 0.6 µm	W Mα -10%, V Kα -34%,	Mo Lα -5%, Cr Kα -19%	7 ± 1%
	Ferrite	Réseau	W Mα -4%, V Kα -8%,	Mo Lα -1%, Cr Kα -6%	61 ± 5%
TS4 _{A7} HT45 Azote Après broyage du gâteau 609 ± 21 HV _{0.025}	M ₇ C ₃	Réseau	W Mα -7%, V Kα -13%,	Mo Lα -7%, Cr Kα -58%	43 ± 3%
	M ₈ C ₇	<0.1 à 0.8 µm	W Mα -5%, V Kα -34%,	Mo Lα -3%, Cr Kα -15%	9 ± 2%
	Ferrite	Réseau presque discontinu	W Mα -3%, V Kα -7%,	Mo Lα -1%, Cr Kα -8%	42 ± 6%
	PPN ₂	<0.2 à 1.7 µm	W Mα -4%, V Kα -4%,	Mo Lα -2%, Cr Kα -13%	6 ± 3%

CHAPITRE 4 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

La compressibilité de la poudre TS4_{A7} a été améliorée grâce au développement d'un recuit. Ce recuit est effectué sur la poudre avant de l'ajouter au mélange. Il permet de réduire la microdureté de la poudre en maximisant la taille des carbures et en favorisant la précipitation de ferrite.

Grâce à ce recuit, il est désormais possible d'insérer dans le mélange LMO la même quantité de poudre TS4_{A7} qu'auparavant (20%*m*) et d'obtenir une densité à cru nettement supérieure (6.98 comparativement à 6.70g/cm³, une amélioration de 0.28g/cm³). Une telle augmentation de la densité à cru n'est pas négligeable. Par exemple, la compaction à chaud⁹ permet une augmentation maximale de la densité à cru de 0.2g/cm³ par rapport au pressage à froid [43]. Après frittage, la densité du comprimé contenant la poudre atomisée augmente tandis que celle du comprimé contenant la poudre recuite reste constante (6.83 comparativement à 6.98g/cm³).

Si désiré, il est maintenant possible d'insérer jusqu'à 33%*m* de poudre TS4_{A7} recuite tout en obtenant une densité à cru similaire à celle du mélange contenant 20%*m* de poudre atomisée. Pour des fractions massiques plus grandes que 33%*m*, la densité des pièces devient plus faible que celles contenant 20%*m* de poudre TS4_{A7} à l'état atomisé.

Cependant, les résultats ont montré que l'utilisation de la poudre recuite dans les mélanges ne permet pas d'augmenter significativement la macrodureté apparente des échantillons frittés et revenus. L'explication de ce phénomène est liée à la microdureté des particules TS4_{A7} à l'intérieur même des échantillons frittés. En effet, les particules qui n'ont pas été recuites avant le frittage ont une microdureté de 1014HV_{0.025} après frittage tandis que la microdureté après frittage de celles qui ont été recuites est de 923HV_{0.025}.

⁹ L'outillage et la poudre sont chauffés à environ 150°C.

Les résultats ont aussi montré que la diminution de la macrodureté apparente de l'échantillon, causée par la diminution de la densité, est compensée par l'augmentation de la fraction massique de la particule dure TS4_{A7}.

La dureté des particules TS4_{A7} recuites, frittées et revenues n'est pas faible. En effet, selon la norme ASTM E140, une dureté Vickers de 923HV correspond à une macrodureté d'environ 67.8HRC ($\approx 85.4\text{HRA}$). L'échelle HRC termine à 68HRC ($\approx 85.5\text{HRA}$). Les particules TS4_{A7} sont donc dures. Le problème est que leur dureté n'est pas maximisée. D'ailleurs, la microstructure des particules TS4_{A7} recuites, frittées et revenues est plus grossière que celle des particules qui n'ont pas été recuites avant d'être frittées et revenues.

Un moyen pour améliorer la macrodureté apparente des échantillons frittés et revenus serait donc de maximiser la dureté des particules TS4_{A7} recuites, frittées et revenues dans les échantillons LMO frittés et revenus. Il est possible de maximiser la dureté des particules recuites, frittées et revenues en optimisant le recuit et le revenu.

Bien que la poudre TS4_{C2.70} contienne moins de carbone que la poudre TS4_{A7(3.66%_{mC})}, sa dureté est la plus élevée des deux dans les mélanges LMO frittés et revenus (962 comparativement à 923HV_{0.025}). Après le recuit, la poudre TS4_{C2.70} contient de fins carbures allongés riches en vanadium et un quasi-réseau de carbures riches en chrome (Figure 3-29, P.81). Après frittage et revenu, les fins carbures riches en vanadium ne sont plus dans la microstructure (Figure 3-61, P.111). La coalescence et la croissance des carbures riches en chrome a probablement été ralentie par la présence des fins carbures riches en vanadium au début du frittage ce qui a permis d'obtenir une microstructure plus fine. Il est donc envisageable de s'inspirer du comportement des particules TS4_{C2.70} lors du procédé de fabrication afin de maximiser la dureté des particules TS4_{A7} dans les échantillons LMO.

Ainsi, il pourrait être avantageux pour la macrodureté apparente de pièces frittées et revenues d'augmenter la compressibilité de la poudre TS4_{A7} en utilisant un recuit qui permet de minimiser la taille des carbures dans la pièce. Si possible pour la poudre TS4_{A7}, un tel recuit favoriserait la précipitation d'une phase qui se dissout à la température de frittage. Si impossible, un tel recuit pourrait favoriser la précipitation d'une grande quantité de fins carbures M₈C₇ et M₇C₃ plutôt que de favoriser une faible quantité de carbures grossiers. Il va sans dire que ce recuit doit également favoriser la formation de ferrite. De tels recuits, amélioreraient la

compressibilité de la poudre TS4_{A7} et diminueraient la taille des carbures dans les particules TS4_{A7} présentes dans les mélanges LMO frittés et revenus. Avec une taille de carbures plus faible, les particules TS4_{A7} seraient plus dures et la macrodureté apparente des échantillons LMO frittés et revenus serait probablement plus élevée.

Beaulieu a caractérisé la microstructure de la particule TS4_{A7} dans des échantillons frittés et revenus. Cette microstructure contient, en plus des carbures M_7C_3 et M_8C_7 , environ 50% v d'austénite. Il est fort probable que les particules TS4_{A7} recuites, frittées et revenues contiennent elles aussi de l'austénite. Arriver à transformer cette austénite en martensite aiderait grandement à augmenter la dureté des particules TS4 au sein des mélanges LMO frittés et revenus. L'austénite est présente dans les particules TS4 frittés parce qu'elle est tellement alliée que sa température de début de transformation martensitique est basse. Faire plusieurs revenus successifs pour précipiter de fins carbures dans l'austénite de la particule TS4 permettrait d'en réduire la quantité d'éléments d'alliage et d'en augmenter la température de début de transformation martensitique. Ceci favoriserait la formation de martensite dans la particule dure.

Il ne faut cependant pas oublier de prendre en compte l'effet de ces revenus sur la dureté des particules d'acier allié également présentes dans le mélange LMO. Il se pourrait que ces revenus réduisent considérablement la dureté de ces particules. Ceci pourrait occasionner une réduction de la dureté apparente malgré la formation de martensite dans les particules TS4_{A7}.

Le mélange LMO a été optimisé pour l'utilisation de la poudre TS4_{A7} à l'état atomisé dont la compressibilité est très limitée. Maintenant qu'un recuit permet d'augmenter considérablement la compressibilité de la poudre d'intérêt, la conception et l'optimisation de nouveaux mélanges pourrait également aider à optimiser la dureté apparente des mélanges LMO. Il y a notamment la possibilité d'utiliser une poudre d'acier un peu plus alliée que celle utilisée présentement. La diminution de la compressibilité du mélange occasionnée par l'utilisation d'une poudre un peu plus alliée pourrait être compensée par la compressibilité maintenant plus élevée de la poudre TS4_{A7} recuite. L'avantage serait que la plus forte concentration en éléments d'alliage de ces particules permettrait d'augmenter la quantité de martensite dans la microstructure des particules d'acier allié.

L'ajout d'alliages mères contenant du chrome et du manganèse au présent mélange LMO pourrait promouvoir la diffusion d'éléments d'alliage dans l'acier faiblement allié, favorisant ainsi la formation de martensite dans celui-ci.

Il ne faut pas oublier les résultats prometteurs obtenus avec la poudre TS4_{C2.70}. En effet, la densité à cru du mélange LMO_{40C2.70} est seulement légèrement inférieure à celle du mélange LMO_{20HT} (6.90 comparativement à 6.98g/cm³). De plus, la microdureté des particules TS4_{C2.70} dans l'échantillon fritté est plus élevée que celle des particules TS4_{A7} recuite et frittée. Le brevet détenu pour la poudre TS4 stipule qu'elle doit contenir minimalement 3%_m de carbone [44]. Il serait intéressant d'atomiser la poudre TS4 à 3%_m de carbone et d'évaluer l'effet de cette poudre sur les propriétés du mélange.

L'utilisation d'un frittage en phase liquide plutôt qu'en phase solide pourrait être envisagée. Ce type de frittage serait avantageux, entre autres, pour améliorer la densification des mélanges qui contiennent une fraction massique de poudre TS4 plus grande que 50%_m. La phase liquide pourrait provenir de l'ajout d'un additif (ex. le phosphore [1]). Le frittage pourrait aussi tout simplement être exécuté dans la zone austénite + liquide + carbures de l'alliage [45].

Industrialiser le traitement de recuit suggéré est un bon défi. Une des contraintes est l'atmosphère de recuit. L'atmosphère utilisée pour ce projet est l'argon. Cette atmosphère est inerte pour la poudre TS4_{A7} et le carbone en excès à l'intérieur de la poudre permet de réduire la couche d'oxyde entourant la poudre. L'argon n'est toutefois pas une atmosphère commune en industrie; et même si c'était le cas, le profil thermique trop compliqué du recuit optimisé nécessiterait l'utilisation d'un four discontinu plutôt qu'un four continu. En effet, la combinaison de la durée du premier plateau (1h) et du taux de refroidissement suggéré (300°C/h) n'est pas convenable pour les fours continus. Il y a toujours la possibilité de refroidir la poudre plus lentement. Un refroidissement trop lent, cependant, permettrait aux liens métallurgiques de se développer davantage entre les particules de poudre et pourrait affecter sérieusement la morphologie et l'écoulement de la poudre.

L'atmosphère la plus souvent rencontrée est un mélange d'azote et d'hydrogène. L'utilisation d'azote, cependant, favorise la création de carbonitrides de vanadium et réduit la fraction volumique de ferrite d'environ 15%v dans la poudre ce qui peut en réduire la compressibilité.

Il reste les fours discontinus (plus communément appelés « fours batch ») sous vide. La dureté de la poudre TS4_{A7} serait assurément diminuée suite à un recuit sous vide. Il serait intéressant d'analyser la microstructure résultant d'un recuit sous une telle atmosphère. Tout comme l'argon, le vide serait inerte envers la poudre, mais l'équilibre des phases obtenu sous vide pourrait être modifié par rapport à celui obtenu sous argon. De plus, tout comme pour le traitement sous argon, le pourcentage d'oxygène diminuerait suite à un recuit sous vide.

Effectuer des observations et des analyses au microscope électronique en transmission permettrait de caractériser en détail le réseau de ferrite dans les microstructures présentées dans ce travail. De plus, de telles observations permettraient d'identifier la phase PPN₂.

En résumé, le recuit développé dans le cadre de ce travail a permis d'améliorer considérablement la compressibilité de la poudre TS4_{A7} qui contient 3.66%m de carbone. La macrodureté apparente la plus élevée, cependant, a été mesurée pour l'échantillon contenant 40%m de TS4 dont la teneur en carbone est de 2.70%m (67.4 HRA, ratio de 9.8). Par contre, lorsque la macrodureté apparente est normalisée par la densité, l'échantillon qui a le plus grand ratio est celui contenant 75%m de poudre TS4_{A7} (ratio de 10.7, dureté apparente de 66.1 HRA).

Cependant, la gamme étroite de macrodureté apparentes obtenues pour les échantillons dont le frittage a été adéquat (de 65.3 à 67.4HRA) conjointement à la microdureté des particules TS4 dans ces échantillons (TS4_{A7} recuite et frittée, 923HV ; TS4_{A7} atomisée et frittée, 1014HV ; TS4_{C2.70} recuite et frittée 962HV) montre qu'il est possible d'améliorer la macrodureté apparente des échantillons fabriqués avec le mélange LMO.

Des pistes d'investigation pour améliorer la macrodureté apparente des pièces frittées sont : 1) utiliser un autre recuit pour favoriser la précipitation de fins carbures et de ferrite, 2) utiliser des revenus consécutifs pour favoriser une transformation martensitique dans la particule TS4, 3) utiliser le frittage avec phase liquide ou 4) concevoir de nouveaux mélanges spécifiquement pour l'utilisation de la poudre TS4 recuite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Beaulieu, “Développement de nouvelles poudres d’acier à outils pour des applications de résistance à l’usure à haute température.,” Ph.D., École Polytechniques de Montréal, Qc, Canada., 2012.
- [2] TRW, “Products - Valve Seat Inserts,” *TRW Engine Components*. [Online]. Available: <http://www.trw-ec.com/en/products/product-range/valve-seat-inserts/>. [Consulté le 2013-08-02].
- [3] J.-P. Baïlon and J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3rd ed. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [4] Granta Design Ltd., *CES Edupack (2010)*. , [Logiciel], Cambridge, UK: Granta, 2010.
- [5] G. A. Roberts, G. Krauss, and R. L. Kennedy, *Tool steels*, 5th ed. ASM International, 1998.
- [6] Crucible Industries, “Selection of Tool & Die Steels: General Information,” *Crucible Industries*. [Online]. Available: <http://www.crucibleservice.com/eselector/general/generalpart1.html>. [Consulté le 2012-05-22].
- [7] R. Lévêque, “Aciers à outils - Mise en oeuvre,” in *Techniques de l’ingénieur*, vol. M4587, Techniques de l’ingénieur, 2003.
- [8] R. Wilson, *Metallurgy and heat treatment of tool steels*, 1st ed. McGraw-Hill, 1975.
- [9] A. Medvedeva, J. Bergstrom, S. Gunnarsson, and J. Andersson, “High-temperature properties and microstructural stability of hot-work tool steels,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 523, no. 1–2, pp. 39–46, Oct. 2009.
- [10] G. Murry, “Transformations dans les aciers,” in *Techniques de l’ingénieur*, vol. M1115, Techniques de l’ingénieur, 1998.
- [11] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed. CRC Press, 1992.
- [12] ASTM International, “Standard Test Methods For Determining Hardenability of Steel,” ASTM International, ASTM A255, 2010.
- [13] R. Lévêque, “Aciers à outils - Élaboration et transformation,” in *Techniques de l’ingénieur*, vol. M4586, Techniques de l’ingénieur, 2003.

- [14] B. A. Becherer and T. J. Witheford, “Introduction to Heat Treating of Tool Steels,” in *ASM Handbooks*, vol. 4, ASM International, 1991, pp. 711–725.
- [15] ASM International, “Heat Treating of Specific Classes of Tool Steels,” in *ASM Handbooks*, vol. 4, ASM International, 1991, pp. 734–760.
- [16] R. Lévêque, “Traitements thermiques dans la masse des aciers à outils,” in *Techniques de l’ingénieur*, vol. M1134, Techniques de l’ingénieur, 2002.
- [17] M. A. Meyers and K. K. Chawla, “Dislocation-Precipitate Interaction,” in *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, 2009, pp. 579–590.
- [18] MPIF, *2012 PM Industry Roadmap: Technology Update for the Powder Metallurgy Industry*, 1st ed. MPIF, 2011.
- [19] Metal Powder Industries Federation, “Making Powders,” *Metal Powder Industries Federation*. [Online]. Available: <https://www.mpif.org/IntroPM/makepowder.asp?linkid=5>. [consulté le 2012-08-16].
- [20] R. M. German, *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. Metal Powder Industry, 2005.
- [21] I. Bailon-Poujol, “Développement de nouveaux alliages mères pour applications autotrempantes en métallurgie des poudres,” M.Sc.A., École Polytechniques de Montréal, Qc, Canada., 2011, pp. 92–99.
- [22] Y. Trudel, “Metal Powder Production and Characterization: Introduction to Metal Powder Production and Characterization,” in *ASM Handbooks*, ASM International., vol. 7, ASM International, 1998, pp. 33–34.
- [23] J. Dunkley, “Metal Powder Production and Characterization: Atomization,” in *ASM Handbooks*, ASM International., vol. 7, ASM International, 1998, pp. 35–52.
- [24] ASM International, “Metal Powder Production and Characterization: Production of Steel Powders,” in *ASM Handbooks*, ASM International., vol. 7, ASM International, 1998, pp. 123–131.
- [25] N. Ashgriz, B. Zheng, and E. . Lavernia, “Melt Atomization,” in *Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications*, Springer, 2011.

- [26] H. Borgstrom and L. Nyborg, “Effect of vacuum annealing and nitrogen alloying on gas atomised M4 high speed steel powder,” *Powder Metallurgy*, vol. 49, no. 1, pp. 48–56, Mar. 2006.
- [27] E. M. Ruiz-Navas, R. Garcia, E. Gordo, and F. J. Velasco, “Development and characterisation of high-speed steel matrix composites gradient materials,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143–144, pp. 769–775, Dec. 2003.
- [28] A. M. Bayer, T. Vasco, and L. R. Walton, “Wrought tool Steels,” in *ASM Handbooks*, vol. 1, ASM International, 1991, pp. 757–779.
- [29] ASTM International, “Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness,” ASTM International, ASTM E140, 2007.
- [30] Technology, Products and Processes, “Yield Strength and Heat Treatment,” *Technology, Products and Processes*. [Online]. Available: http://www.tppinfo.com/defect_analysis/yield_strength.html [Consulté le 2012-10-15].
- [31] S.-J. L. Kang, “PART II: Solid State Sintering Models and Densification,” in *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Butterworth-Heinemann, 2004, pp. 39–62.
- [32] M. Pavlickova, D. Vojtech, P. Novak, J. Gemperlova, A. Gemperle, N. Zarubova, P. Lejcek, P. Jurci, and P. Stolar, “Thermal treatment of PM-tool steel alloyed with niobium,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 356, no. 1–2, pp. 200–207, Sep. 2003.
- [33] K. E. Pinnow and W. Stasko, “P/M Tool Steels,” in *ASM Handbooks*, ASM International., vol. 1, ASM International, 1998, pp. 780–792.
- [34] R. . Dixon, W. Stasko, and K. . Pinnow, “Particle Metallurgy Tool Steel: Grindability and Toughness Improvements,” in *ASM Handbooks*, 7 vols., ASM International, pp. 786 – 802.
- [35] ASTM International, “Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering,” ASTM International, ASTM B822, 2010.

- [36] W. D. Bachalo and P. G. Felton, "A Review of the Fraunhofer Diffraction Particle-sizing Technique," in *Liquid Particle Size Measurement Techniques*, vol. 2, ASTM International, 1990, pp. 47–59.
- [37] A. Annapragada and A. Adjei, "An analysis of the fraunhofer diffraction method for particle size distribution analysis and its application to aerosolized sprays," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 127, no. 2, pp. 219–227, Feb. 1996.
- [38] ASTM International, "Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel," ASTM International, ASTM B212, 2009.
- [39] N. Roduit, "JMicroVision." [Online]. Available: <http://www.jmicrovision.com/>.
- [40] ASTM International, "Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials," ASTM International, ASTM E384, 2011.
- [41] I. Urrutibeaskoa and J. J. Urcola, "Sintering Behaviour of Grade M Water Atomised High Speed Steel Powders Under Vacuum and Nitrogen Rich Atmosphere," *Powder Metallurgy*, vol. 36, no. 1, pp. 47–54, Jan. 1993.
- [42] S. Gimenez and I. Iturriza, "Microstructural characterisation of powder metallurgy M35MHV HSS as a function of the processing route," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143–144, pp. 555–560, Dec. 2003.
- [43] ipmd.net, "High Density, High Performance Powder Metallurgy Structural Parts," *International Powder Metallurgy Directory*. [Online]. Available: http://www.ipmd.net/Introduction_to_powder_metallurgy/High_Density_High_Performance_PM.
- [44] D. Christopherson, "Powdered metal alloy composition for wear and temperature resistance applications and method of producing same," *Brevet américain*, US20090252636-2009. [Online]. Available: Google Patents, <http://www.google.com/patents/US20090252636>.
- [45] I. Aguirre, S. Gimenez, T. Gomez-Acebo, S. Talacchia, and I. Iturriza, "Sintering of modified M35MHV HSS under different nitrogen pressures," *Powder Metallurgy*, vol. 44, no. 3, pp. 211–220, Mar. 2001.

ANNEXE 1 – Analyse de la variance du 1^{er} plan d'expériences

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la variance est du type présenté ci-dessous :

$$Y = Mean + At_2 + B\Delta + CT_1 + DT_2$$

$$Dureté = 841.43 + 0.25 t_2 + 0.00 \Delta - 0.52 T_1 + 0.20 T_2$$

$$Friabilité = -170.30 + 0.25 t_2 - 0.1 \Delta + 0.15 T_1 + 0.05 T_2$$

ANOVA; Var.:Dureté (HV0.025); R-sqr=.65567; Adj.:38021 (PHT1.XX VF) 2**(4-1) design; MS Pure Error=8. DV: Dureté (HV _{0.025})					
	SS	df	MS	F	p
(1)t2 (h)	0.50	1	0.50	0.06250	0.844
(2)Delta (°C/h)	0.00	1	0.00	0.00000	1.000
(3)T1 (°C)	480.50	1	480.50	60.06250	0.082
(4)T2 (°C)	32.00	1	32.00	4.00000	0.295
Lack of Fit	261.40	4	65.35	8.16875	0.256
Pure Error	8.00	1	8.00		
Total SS	782.40	9			

ANOVA; Var.:Friabilité; R-sqr=.70735; Adj.:47323 (PHT1.XX VF) 2**(4-1) design; MS Pure Error=.5 DV: Friabilité					
	SS	df	MS	F	p
(1)t2 (h)	0.50	1	0.50	1.00000	0.500
(2)Delta (°C/h)	8.00	1	8.00	16.00000	0.156
(3)T1 (°C)	40.50	1	40.50	81.00000	0.070
(4)T2 (°C)	2.00	1	2.00	4.00000	0.295
Lack of Fit	20.60	4	5.15	10.30000	0.229
Pure Error	0.50	1	0.50		
Total SS	72.10	9			

ANNEXE 2 – Analyse de la variance du 2^e plan d'expériences.

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la variance est du type présenté ci-dessous :

$$Y = Mean + AT_1 + Bt_1 + C\Delta + Dt_2$$

$$Dureté = 1194.48 - 0.68 T_1 - 20.00 t_1 + 0.13 \Delta - 2.06 t_2$$

$$Friabilité = -214.07 + 0.22 T_1 + 5.50 t_1 - 0.05 \Delta - 0.03 t_2$$

ANOVA; Var.:Dureté (HV0.025); R-sqr=.9331; Adj:.87958 (PHT2.XX VF) 2**(4-1) design; MS Pure Error=4.5 DV: Dureté (HV0.025)					
	SS	df	MS	F	p
(1)T1 (°C)	7442.00	1	7442.00	1653.778	0.016
(2)t1 (h)	1800.00	1	1800.00	400.000	0.032
(3)Delta (°C/h)	2112.50	1	2112.50	469.444	0.029
(4)t2 (h)	544.50	1	544.50	121.000	0.058
Lack of Fit	848.60	4	212.15	47.144	0.109
Pure Error	4.50	1	4.50		
Total SS	12752.10	9			

ANOVA; Var.:Friabilité; R-sqr=.85154; Adj:.73278 (PHT2.XX VF) 2**(4-1) design; MS Pure Error=.5 DV: Friabilité					
	SS	df	MS	F	p
(1)T1 (°C)	780.13	1	780.13	1560.250	0.016114
(2)t1 (h)	136.13	1	136.13	272.250	0.038536
(3)Delta (°C/h)	276.13	1	276.13	552.250	0.027074
(4)t2 (h)	0.13	1	0.13	0.250	0.704833
Lack of Fit	207.40	4	51.85	103.700	0.073502
Pure Error	0.50	1	0.50		
Total SS	1400.40	9			

ANNEXE 3 – Comparaison de la microstructure de la poudre TS4A7 recuite sous argon et sous azote (recuit HT45opt)

